UNTERSUCHUNGEN AN RADIKALEN DER λ^3- UND λ^5-PHOSPHORINE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WILFRIED HEIDE
aus Marburg

Marburg (Lahn) 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNTERSUCHUNGEN AN RADIKALEN DER λ^3- UND λ^5-PHOSPHORINE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WILFRIED HEIDE
aus Marburg

Marburg (Lahn) 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg(Lahn)
als Dissertation angenommen am 21.6.1979
Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.1979
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth
Mitberichterstatter: Prof. Dr. A. Berndt

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1) Einleitung und Problemstellung 1

2) Oxidation von λ^3-Phosphorinen 12

3) Oxidation von λ^5-Phosphorinen 35

3a) 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorine 35

3b) 1.1-Difluor-λ^5-phosphorine 43

3c) Bis-1.1-dimethylamino-λ^5-phosphorine 53

3d) 1.1-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin 56

3e) Unsymmetrisch substituierte λ^5-Phosphorine 58

4) Versuche zur Ermittlung der Spindichte an allen Atomen des Phosphorinringes 60

5) Zusammenfassung 70

EXPERIMENTELLER TEIL 71

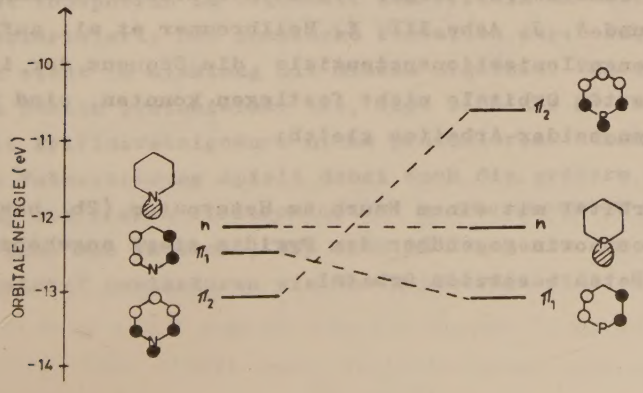
LITERATURVERZEICHNIS 86

1) Einleitung und Problemstellung

Durch die Synthese von Phosphamethincyaninen durch K. Dimroth und P. Hoffmann[1] 1964 wurde erstmals eine sehr beständige kationische Verbindungsklasse mit einer delokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung erhalten, 1966 konnte von G. Märkl mit dem 2.4.6-Triphenyl-λ^3-phosphorin[2] das erste beständige Neutralmolekül mit einer delokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung dargestellt werden. Die Verbindung ist besonders interessant, weil es sich um einen Heterocyclus mit 6 über den Ring verteilten π-Elektronen handelt. Der nicht substituierte Grundkörper wurde 1971 von A. J. Ashe III[3] erhalten, so daß nunmehr auch die chemische Verschiebung der Protonen nicht nur an C-3 und C-5, sondern an allen Ringpositionen gemessen werden konnte. Hieraus und aus den Photoelektronenspektren des 2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorins sowie des nicht substituierten λ^3-Phosphorins und deren Vergleich mit 2.4.6-Tri-tert-butyl-pyridin bzw. dem nicht substituierten Pyridin wurde geschlossen, daß es sich bei den λ^3-Phosphorinen

a) um 6π-Aromaten mit einer Delokalisierung aller π-Elektronen über den gesamten Ring unter Beteiligung des Phosphoratoms handelt,

b) um einen Verbindungstyp handelt, bei dem das oberste besetzte π-Orbital dem tiefstliegenden π-Orbital des Pyridins entspricht, ihre Sequenz also gerade entgegengesetzt ist. Dies wurde durch CNDO/2-Rechnungen von Schweig und Mitarbeitern[4] gefunden. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in der folgenden Skizze zusammengefasst.



Für die CNDO/2-Rechnungen benutzten sie die Modellverbindungen 2.4.6-Trimethyl-pyridin und 2.4.6-Trimethylphosphorin. Die Photoelektronenspektren wurden mit den jeweiligen 2.4.6-Tritert-butyl-Verbindungen aufgenommen. A. J. Ashe III, E. Heilbronner et al.[5] kamen später zu ähnlichen Ergebnissen, als sie das PE-Spektrum des unsubstituierten λ^3-Phosphorins aufnahmen. Sie führten ab-initio-Rechnungen am Phosphorin unter Zugrundelegung eines STO-3G Basis Sets aus.
Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse:

Orbital	Orbitalenergie berechnet (eV)	Orbitalenergie gemessen (eV)
$3b_1$ (π)	-6.16	9,2
$1a_2$ (π)	-7.72	9,8
$13a_1$ (σ,u)	-8.03	10,0

Tabelle 2 zeigt die Gegenüberstellung der aus PE-Spektren erhaltenen Ionisationspotentiale (in eV) von Pyridin und Phosphorin

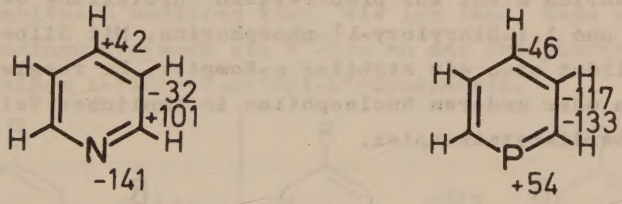
Pyridin		Phosphorin	
Orbital	Energie	Orbital	Energie
($11a_1$ (σ,u)	9,7)	$3b_1$ (π)	9,2
($1a_2$ (π)	9,8)	($1a_2$ (π)	9,8)
$2b_1$ (π)	10,5	($13a_1$ (σ,u)	10,0)

Obwohl die Zahlenwerte beider Arbeiten deutlich voneinander abweichen und A. J. Ashe III, E. Heilbronner et al. aufgrund der erhaltenen Ionisationspotentiale die Sequenz der in Tabelle 2 eingeklammerten Orbitale nicht festlegen konnten, sind im Prinzip die Aussagen beider Arbeiten gleich:

a) Das π-Orbital mit einem Bauch am Heteroatom ($2b_1$ bzw. $3b_1$) wird beim Phosphorin gegenüber dem Pyridin stark angehoben und somit zum obersten besetzten Orbital.

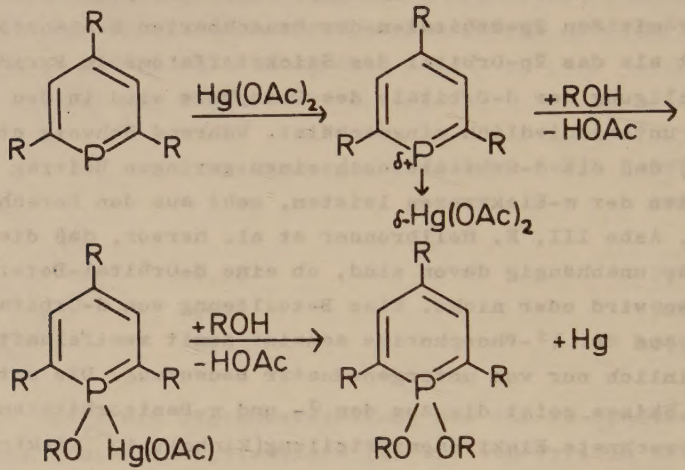
b) Die Energien des π-Orbitals mit einem Knoten am Heteroatom sowie des n-Orbitals am Heteroatom sind bei Pyridin und Phosphorin nur wenig verschieden.

Die starke Anhebung des $3b_1$ (π)-Orbitals beim Phosphorin wird dadurch verursacht, daß das 3p Orbital des Phosphors wesentlich schwächer mit den 2p-Orbitalen der benachbarten Kohlenstoffatome überlappt als das 2p-Orbital des Stickstoffatoms im Pyridin. Die Beteiligung der d-Orbitale des Phosphors wird in den beiden Arbeiten unterschiedlich eingeschätzt. Während Schweig et al. annehmen, daß die d-Orbitale noch einen geringen Beitrag zur Konjugation der π-Elektronen leisten, geht aus den Berechnungen von A. J. Ashe III, E. Heilbronner et al. hervor, daß die Ergebnisse unabhängig davon sind, ob eine d-Orbital-Beteiligung angenommen wird oder nicht. Eine Beteiligung von d-Orbitalen am Grundzustand der λ^3-Phosphorine scheint somit zweifelhaft und ist wahrscheinlich nur von untergeordneter Bedeutung. Die untenstehende Skizze zeigt die aus den σ- und π-Basisorbitalen mit CNDO/2 errechnete Elektronenverteilung(Einheit: 10^{-3}Elektronen):

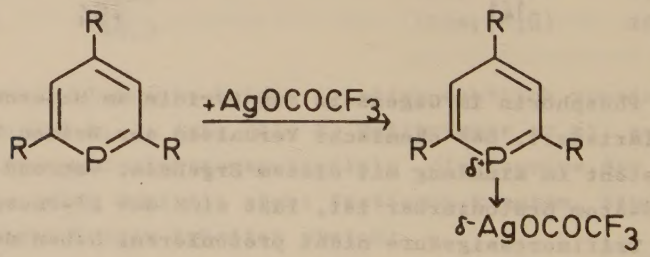


Danach ist Phosphorin im Gegensatz zum Pyridin am Heteroatom positiv polarisiert. Das chemische Verhalten der beiden Verbindungen steht im Einklang mit diesem Ergebnis. Während Pyridin leicht am N-Atom protonierbar ist, läßt sich das λ^3-Phosphorin selbst mit Trifluoressigsäure nicht protonieren. Neben der positiven Polarisierung spielt dabei auch die größere räumliche Ausdehnung des freien Elektronenpaars am Phosphoratom eine Rolle. Dafür spricht die Tatsache, daß sich im Gegensatz zum "harten" Proton "weiche" Lewissäuren wie Quecksilberdiacetat, Silber-

trifluoracetat oder Chromhexacarbonyl[6] an das Phosphoratom addieren lassen. Danach ist das λ^3-Phosphorin im Gegensatz zum Pyridin eine weiche Base, die sich nur mit weichen Säuren umsetzen läßt. Mit Quecksilberacetat in Gegenwart von Methanol findet folgende Reaktion statt:[7]



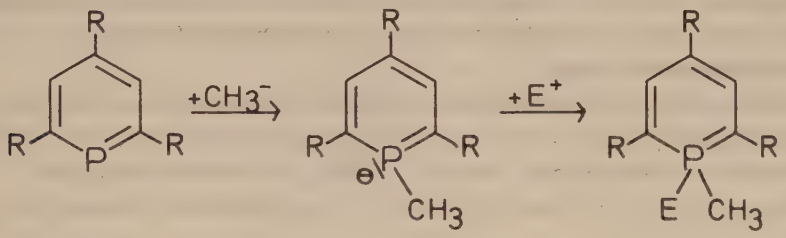
Diese Reaktion dient zur präparativen Darstellung der 1.1-Dialkoxy und 1.1-Diaryloxy-λ^5-phosphorine. Mit Silbertrifluoracetat bildet sich ein stabiler σ-Komplex.[8] Er reagiert mit Alkoholen oder anderen Nucleophilen in ähnlicher Weise wie der Quecksilberdiacetatkomplex.



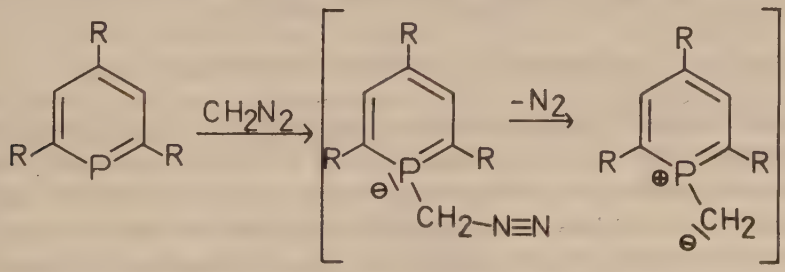
Die positive Polarisierung des Phosphors durch diese Komplexbildung macht die Addition von Nucleophilen an den Phosphor verständlich.

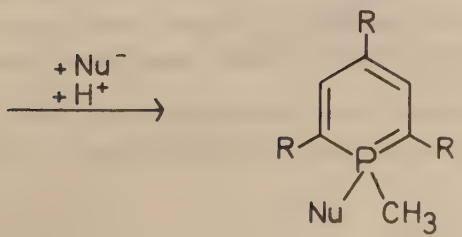
Andererseits kann, wie Märkl, Lieb und Merz[9] gefunden haben, das Phosphoratom im λ^3-Phosphorin mit starken Basen auch seine Elektronenschale durch Addition eines Alkyl- oder Arylanions

aufweiten, wobei tiefrote λ^4-Phosphorin-Anionen entstehen. Das 1-Benzyl- und das 1-Methyl-2.4.6-triphenyl-λ^4-phosphorin-anion konnte als beständiges tiefrotes Salz mit Tetramethylammonium als Gegenion isoliert werden. Die Anionen addieren Alkyljodid oder andere Alkylkationen unter Bildung von λ^5-Phosphorinen oder 1.2-disubstituierten cyclischen Phosphinen.



Nach Dimroth und Kieselack[10] reagiert Diazomethan im Primärschnitt in ähnlicher Weise durch Addition des freien Elektronenpaars an den Phosphor. Die Diazomethanreaktion dient zur Synthese von am Phosphoratom gemischt substituierten λ^5-Phosphorinen, wobei nach Abspaltung des Stickstoffs ein λ^4-Methylylid entsteht, das Nucleophile wie Alkohole, Phenole, Amine oder Thiole zu λ^5-Phosphorin-Derivaten addieren kann. Wie ich fand, kann unter geeigneten Bedingungen auch ein F^--Ion an das Phosphoratom addieren zu einem 1-Fluor-1-methyl-λ^5-phosphorin.





Im Gegensatz zum Pyridin ist das λ^5-Phosphorin demnach ein elektronenreicher Aromat. Dies zeigt sich daran, daß sich mit Chromhexacarbonyl π-Komplexe erhalten lassen. Auch läßt sich mit elektronenarmen Alkinen wie Hexafluorbutin-(2) eine 1.4-Addition durchführen. Da bei allen bisher untersuchten Reaktionen mit Nucleophilen, Elektrophilen oder Radikalen stets ein Angriff am Phosphoratom eintritt, konnten bisher keine Reaktionen gefunden werden, bei denen unter Erhalt des λ^3-Phosphorin-Systems Substitution stattfindet.
Trotzdem deuten alle bisherigen Ergebnisse darauf hin, daß es sich beim λ^3-Phosphorin um einen Aromaten handelt. Dafür sprechen auch die Planarität des Sechsrings und die chemische Verschiebung der meta-Protonen von ca. 8ppm, die auf einen Ringstrom hindeutet.

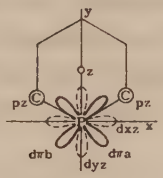
λ^5-Phosphorine
Die λ^5-Phosphorine unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich von den λ^3-Phosphorinen. Folgende wichtige λ^5-Phosphorine sind bis jetzt bekannt:

1) 1.1 Dihalogen-λ^5-phosphorine (X = F, Cl, Br)
2) 1.1 Dialkoxy- und 1.1-Diaryloxy-λ^5-phosphorine
3) 1.1-Bis-Thioalkyl* und 1.1-Bis-Thioaryl*-λ^5-phosphorine
4) 1.1-Bis-dialkylamino*-λ^5-phosphorine
5) 1.1-Dimethyl*-und 1.1 Diphenyl*-λ^5-phosphorin

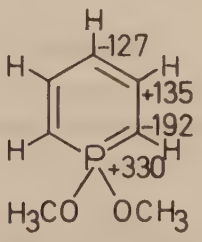
* nur als 2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin synthetisierbar.

Auch zahlreiche λ^5-Phosphorine mit zwei verschiedenen Substituenten am Phosphor sind bekannt. Ausgehend vom 2.4.6-Tri-phenyl-λ^3-phosphorin lassen sich nahezu alle denkbaren Kombinationen präparativ darstellen. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht mit den auf den Seiten 4 und 5 beschriebenen Reaktionen. Auch beim λ^5-Phosphorin wurde versucht, durch Berechnungen zu klären, ob das Phosphoratom an der Delokalisation der 6π-Elektronen teilnimmt oder nicht. Dies ist im Gegensatz zum λ^3-Phosphorin grundsätzlich nicht ohne Beteiligung von d-Orbitalen des Phosphors möglich. G. Märkl[11] nimmt eine Linear-

kombination der dxy- und dyz-Orbitale des Phosphors unter Ausbildung von $d\pi^a$- und $d\pi^b$-Hybridorbitalen an. Diese bilden $d\pi$-$p\pi$ Bindungen mit den benachbarten, sp_2-hybridisierten C-Atomen. Nach seinen Vorstellungen wirkt das P-Atom in diesem Modell als Isolator, der die Konjugation der π-Elektronen unterbricht.

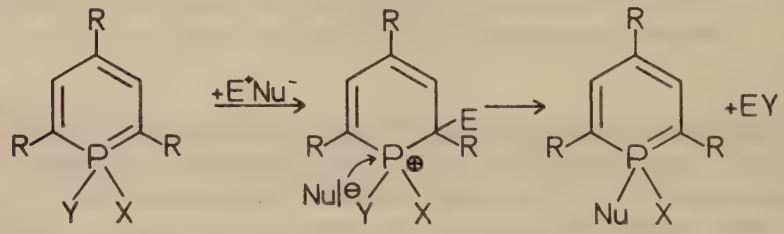


Im Gegensatz dazu deuten Rechnungen von Mason und Vilceanu [12] auf ein aromatisches System hin. Sie nehmen eine Erweiterung der Hückel-Regel für cyclisch-konjugierte Moleküle mit $d\pi$-$p\pi$-Bindung an. Auch CNDO/2-Berechnungen von Schweig und Oehling [13] ergeben, daß die Konjugation der π-Elektronen über den Phosphor hinweg erfolgt. Sie fanden für das λ^5-Phosphorin die gleiche MO-Sequenz wie beim λ^3-Phosphorin (siehe oben).
Sie steht mit dem Photoelektronenspektrum des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorins in Einklang. Wie zu erwarten ist das Ionisationspotential etwa 1.3 eV geringer als beim 2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorin.
Aus der Berechnung der Ladungsverteilung (σ und π-Basisorbitale) ergibt sich folgendes Bild (Einheit: 10^{-3} Elektronen):



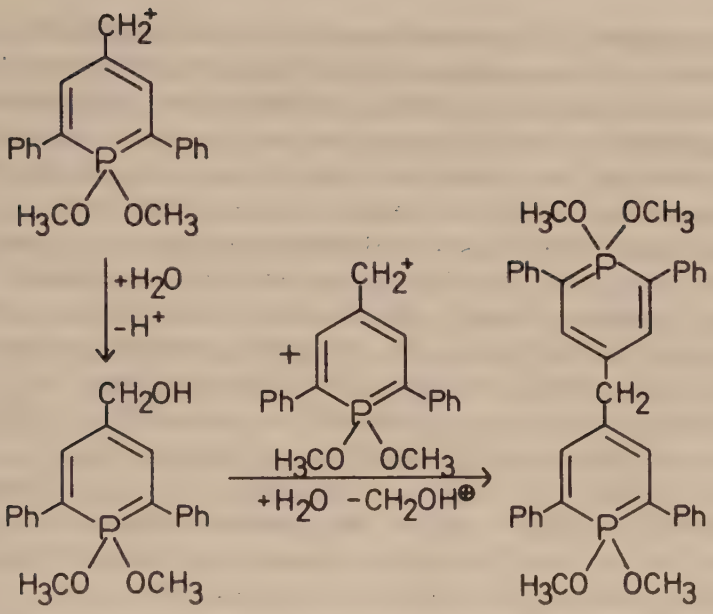
Dies weist auf einen ausgeprägteren Ylidcharakter hin als beim λ^3-Phosphorin. Das chemische Verhalten der λ^5-Phosphorine

entspricht ganz diesen Vorstellungen. Im Gegensatz zum λ^3-Phosphorin ist das λ^5-Phosphorin in 2- und 4- Stellung protonierbar. Die Stärke der benötigten Säure richtet sich nach den Substituenten am Phosphor. 1.1-Dialkyl- und 1.1-Diaryl-λ^5-phosphorine können schon mit 2N-HCl protoniert werden, während für die 1.1-Dialkoxy-λ^5-Phosphorine Trifluoressigsäure benötigt wird. Die protonierte oder durch Lewis-Säuren aktivierte Form der λ^5-Phosphorine ist eine wichtige Zwischenstufe bei der interessanten nucleophilen Substitution am P-Atom, bei der das ungesättigte System des λ^5-Phosphorins erhalten bleibt.



Die besten leaving-groups bei diesen Reaktionen sind Cl^-, $-N(CH_3)_2$ und $OCOCH_3$, die besten Nucleophile - OCH_3^-, SCH_3^- und F^-.

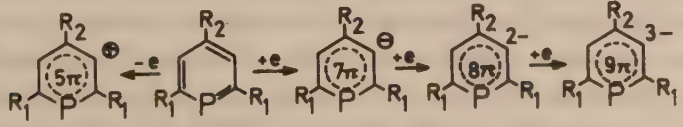
Eine weitere interessante Reaktion, die dem Verhalten aromatischer Verbindungen bei elektrophiler Substitution entspricht, ist eine elektrophile Substitution an C-4, bei der ein Formaldehyd-Kation abgespalten wird:



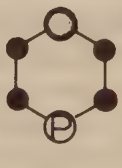
Aehnliche Reaktionen sind von elektronenreichen Aromaten wie 4-substituierten N,N-Dimethylanilinen bekannt. Auch die λ^5-Phosphorine bilden mit Chromhexacarbonyl π-Komplexe. Debaerdemaker[15] glaubte durch Röntgenstrukturanalyse zeigen zu können, daß der 6-Ring wie im λ^5-Phosphorin auch in den π-Komplexen nahezu planar ist, doch stellte er bei einer sorgfältigen Nachuntersuchung fest, daß das Phosphoratom deutlich aus der Ringebene herausragt. Die chemische Verschiebung der Protonen an C_3 und C_5 entspricht etwa derjenigen, wie sie bei den λ^3-Phosphorin-π-Komplexen gefunden wurde.

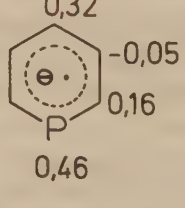
Radikale der λ^3- und λ^5-Phosphorine

Eine außergewöhnliche Eigenschaft der λ^3-Phosphorine ist ihr Auftreten in 5 verschiedenen Oxidationsstufen:[16]



Bei den 1.1-Dialkoxy-λ^5-phosphorinen sind nur Kationradikal, Neutralmolekül und Monoanionradikal bekannt, was auf Grund der größeren Elektronendichte im Ring verständlich ist. Die Kationradikale sind wohl am interessantesten, da sich bei ihnen das ungepaarte Elektron im π_2 Orbital aufhalten sollte, das dem HOMO des Neutralmoleküls entspricht und in dem nach CNDO/2-Berechnungen (siehe Seite 9) eine π-Konjugation über den Phosphor erfolgt. Die Bestimmung der Spindichten an allen Ringatomen würde somit eine unmittelbare Aussage darüber ermöglichen, ob das Phosphorin aromatisch ist. An den Monoanionradikalen verschiedener λ^3-Phosphorine wurden solche Untersuchungen von F. Gerson und G. Plattner mit gutem Erfolg durchgeführt. Dabei wurde auch das von Ashe synthetisierte unsubstituierte λ^3-Phosphorin vermessen. Es konnte die Spindichte an allen Atomen des Heterocyclus bestimmt werden. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit der aus CNDO/2-Berechnungen bestimmten Elektronenverteilung im niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) des λ^3-Phosphorins überein. Hier ein Vergleich der Ergebnisse:[17]



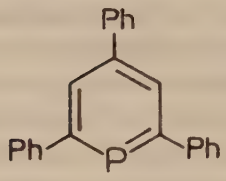


Nach den CNDO/2-Berechnungen ist auch im Kationradikal eine große Elektronendichte am Phosphor zu erwarten. Die ESR-Spektren stehen jedoch im Widerspruch dazu. Eine große Spindichte am Phosphor müßte einen starken Anisotropieeffekt und eine große Linienbreite zur Folge haben. Bei den Messungen am Monoanionradikal durch Gerson konnten beide Effekte beobachtet werden, beim Radikalkation dagegen betragen die kleinsten Linienbreiten um 0,2 G und ein geringer Anisotropieeffekt konnte bisher nur bei einem einzigen Radikalkation beobachtet werden. Auch die g-Faktoren sprechen gegen eine große Spindichte am Phosphor, denn sie liegen mit Werten von 2,0022 bis 2,0025 in der Nähe des g-Faktors des freien Elektrons (2,002319), während beim Monoanionradikal wesentlich größere g-Faktoren gemessen werden (2,0041 beim Monoanionradikal des 2.4.6-Triphenyl-λ^3-phosphorins).[17]

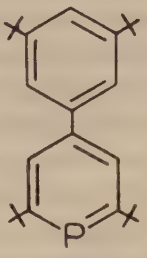
Ziel der Arbeit war es, diese Widersprüche aufzuklären. Dazu sollte ermittelt werden, welche Struktur die vielen verschieden substituierten Radikalkationen und deren Folgeprodukte haben, die man durch Oxidation mit einer Reihe von Oxidationsmitteln aus den wichtigsten λ^3- und λ^5-Phosphorinen erhält. Vor allem sollte versucht werden, die Spindichteverteilung im 2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorinradikalkation und im 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorinradikalkation zu ermitteln. Da hierzu die Kenntnis der ^{13}C-Kopplungs-Konstanten in 2- und 4-Stellung des Phosphorinrings erforderlich ist, mußten zur eindeutigen Zuordnung ^{13}C-markierte Phosphorine synthetisiert werden. Der natürliche ^{13}C-Gehalt reicht nach den Ergebnissen der Diplomarbeit zu einer eindeutigen Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht aus.

2.) Oxidation von λ^3-Phosphorinen

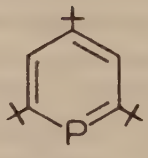
Für die Radikal-Untersuchungen wurden die folgenden λ^3-Phosphorine verwendet:



1



2



3

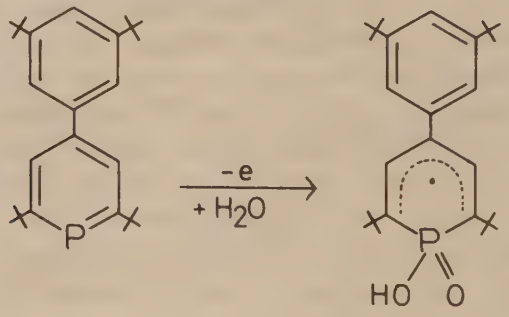
Am besten für ESR-Messungen geeignet ist das 2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorin (3). Die Kopplungskonstante der Protonen an den tert. Butylgruppen ist so gering, daß sie nur bei einem der verschiedenen aus 3 entstehenden Radikale mit $a_H \approx 0{,}2$ G sichtbar wird, bei den anderen Radikalen ist sie jedoch kleiner als die Linienbreite. Auch für die ^{13}C-Markierungen kommt nur dieses Phosphorin in Frage, da sich das freie Elektron in erster Näherung nur im Ring aufhält und somit die Normierungsbedingung $\sum_1^n \varrho_n = 1$ auf die Ringatome angewendet werden kann. Schwierigkeiten traten jedoch bei der Synthese bestimmter λ^5-Phosphorin-Derivate von 3 auf. Die tert. Butylgruppen schirmen wegen ihres großen Raumbedarfs den Phosphorinring und das Phosphoratom viel stärker ab als die Phenylreste in 1. Sie üben zudem einen stärkeren +I-Effekt aus, so daß die Elektrophilie des Phosphoratoms, etwa bei der Reaktion mit Diazomethan, herabgesetzt wird. So gelang mir weder mit Diazomethan und Methanol das 1-Methoxy-1-methyl-Derivat noch mit Lithiummethyl und nachfolgender Alkylierung mit Alkylhalogeniden das 1,1-Dimethyl-2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^5-phosphorin zu erhalten, beides Reaktionen, die ausgehend von 1 sehr glatt verlaufen. Bei der zuletzt genannten Reaktion entstand zwar mit Lithiummethyl das tieffarbige 1-Methyl-λ^4-phosphorin-Anion, die nachfolgende Methylierung mit Methylhalogeniden führte jedoch stets zum 1,2-Dimethyl-2.4.6-tri-tert.butyl-phospha-cyclohexa-3.5-

dien ; das gleiche hatte früher schon A. Hettche beobachtet.[18] Die Auswahl der aus 3 herzustellenden Radikale ist somit deutlich gegenüber den aus 1 und seinen λ^5-Derivaten zugänglichen Radikalen eingeschränkt. Diese haben aber den Nachteil, daß ein Teil der Spindichte aus dem Phosphorinring von den Phenylresten abgezogen wird, wobei wegen der insgesamt 15 vorhandenen Arylprotonen mit Kopplungskonstanten zwischen 0,23 und 2,3 G sehr linienreiche ESR-Spektren entstehen, die eine eindeutige Zuordnung der Ringprotonen an C-3 und C-5 erschweren.

Um einen Zusammenhang zwischen den beiden so verschiedenartig substituierten Radikalen aus den Phosphorinen 1 und 3 herzustellen, wurden auch noch - soweit dies im Rahmen dieser Arbeit möglich war - die aus dem Phosphorin 2 erhältlichen Radikale vermessen. Zur Vereinfachung der ESR-Spektren wurden die H-Atome an den Positionen C-3' und C-5' des Phenylrestes an C-4 des Phosphorinringes, die erfahrungsgemäß die kleinsten Kopplungskonstanten aufweisen, einem an anderen Beispielen zuerst von H. G. Aurich vorgeschlagenen Kunstgriff folgend, durch t-Butylgruppen ersetzt. Man erkennt, daß der Phenylrest deutlich zur Delokalisierung des ungepaarten Elektrons beiträgt, doch sind die nur 5 Protonen enthaltenden Spektren meist gut aufgelöst und interpretierbar.

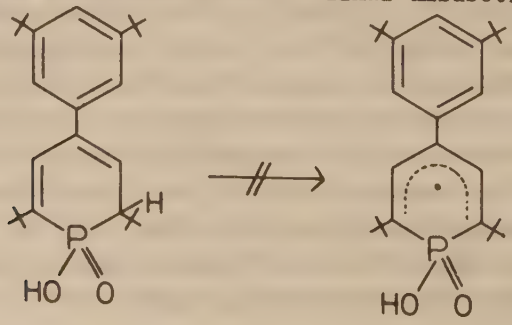
Wie schon in meiner Diplomarbeit[19] gezeigt, läßt sich aus 2 mit Dicyan-dichlorchinon (DDQ) in Dichlormethan, oder mit Tetracyanoethylen (TCNE) in Dimethoxyethan ein Radikal erzeugen, das eine Lebensdauer von ca. 1 Tag hat. Bei dieser Reaktion bildet sich zunächst ein Charge-transfer-(c.t.) Komplex. Für die heterolytische Trennung ist ein polares Lösungsmittel erforderlich. Bei DDQ reicht die Polarität von Dichlormethan aus, während das sterisch weniger anspruchsvolle TCNE offenbar einen festeren ct-Komplex bildet, der erst in Dimethoxyethan in ein Radikal-Kation und Radikalanion gespalten wird. Die von Weber[20] und Städe[7] häufig verwendeten Oxidationsmittel 2.4.6-Triphenyl-phenoxyl und Blei-tetrabenzoat in Benzol reagieren nicht mit 2. Durch Elektrolyse in Dichlormethan unter Verwendung von Tetra-n-propyl-ammonium-perchlorat als Leitsalz läßt sich dagegen ein Radikal erzeugen. Die besten ESR-Spektren mit dem günstigsten Signal-Rausch-Verhältnis habe ich mit DDQ in Dichlormethan erhalten. Daher wurde im Folgenden nahezu ausschließlich dieses Oxidationsverfahren angewandt.

Beobachtet man das auf diesem Wege gewonnene ESR-Spektrum des Radikals von 2 über mehrere Tage, so stellt man fest, daß es bereits nach einem Tag vollständig verschwunden ist. Mißt man dieselbe Probe am 3. Tag erneut, so findet man wieder ein ESR-Spektrum, das sich deutlich vom primär gebildeten Spektrum unterscheidet, also einem neuen Radikal zukommen muß. Wurde extrem wasserfrei gearbeitet, so konnte auch bei längerem Stehen kein Sekundärradikal mehr beobachtet werden. Ich vermute daher, daß das Sekundärradikal durch eine Oxidation von 2 zur entsprechenden Phosphinsäure erfolgt war, wobei Wasser an das Phosphoratom angelagert wurde.



2

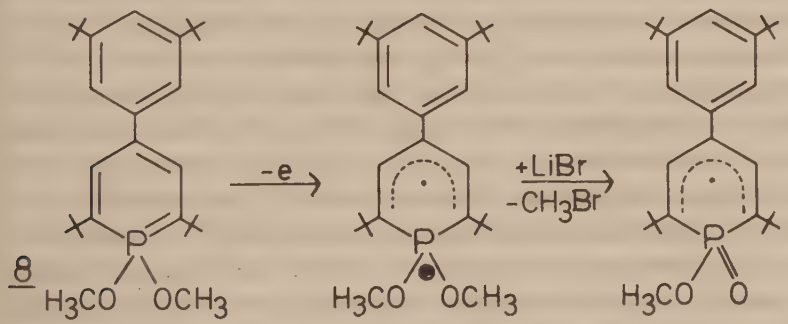
Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob sich das Sekundärradikal unmittelbar aus dem Primärradikal bildet oder unabhängig davon. Wahrscheinlicher ist ein Weiterreagieren des Primärradikals mit im Ueberschuß befindlichem Oxidationsmittel, denn es war nicht möglich, die aus 2 auf präparativem Wege hergestellte Phosphinsäure 5 mit DDQ in Dichlormethan oder TCNE in Dimethoxyethan zu dem oben beobachteten Radikal umzusetzen:



5

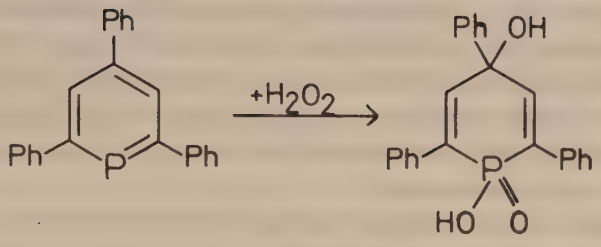
Auch Versuche, das in 6-Position am Ring befindliche Wasserstoffatom durch Belichten in Di-tert.butyl-peroxid/Frigen 113 homolytisch abzuspalten, schlugen fehl. Wurde jedoch die Phosphinsäure 5 zuerst mit Diazomethan in den Methylester überführt, dann gelingt die Abspaltung des Wasserstoffatoms mit Di-tert-butyl-peroxid. Das erhaltene Spektrum stimmt mit dem des oben beschriebenen Sekundärradikals fast völlig überein, lediglich die Phosphorkopplung ist um 0,5 G geringer (23,25 statt 23,75 G). Dies dürfte sich auf den Einfluß der Methylgruppe am Sauerstoff zurückführen lassen. Unabhängig davon gelang es noch auf einem anderen Weg, ein identisches ESR-Spektrum zu erhalten und damit die Struktur des Sekundärradikals zu sichern:

Hierzu wird ausgehend von 2 mit der Quecksilberacetat/Methanol-Methode zunächst 1,1-Dimethoxy-λ^5-phosphorin 8 dargestellt. Wenn man dieses in mit LiBr gesättigtem Dichlormethan elektrolytisch oxidiert, erhält man unmittelbar ein Radikal, dessen Spektrum mit dem der photochemischen Di-tert.-butylperoxid-Oxidation des Phosphinsäuremethylesters von 5 übereinstimmt.
Die Reaktion dürfte folgendermaßen verlaufen:



Es bildet sich zunächst das λ^5-Radikal, das aber so rasch, daß es unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden kann, unter Abspaltung von CH_3^+ als CH_3Br das beständige Neutralradikal liefert. Eine diesem Versuch ähnliche chemische Reaktion wurde von Städe [7] zur präparativen Darstellung von 4-Hydroxy-phosphinsäureestern aus λ^5-Phosphorinen mit H_2O_2/LiBr benutzt. Die Struktur des Sekundärradikals konnte also geklärt werden, der Mechanismus seiner Bildung war dagegen unklar, da eine Bildung der Phosphinsäure 5

intermediär offenbar nicht stattfindet. Im Rahmen der Dissertation habe ich überprüft, ob sich diese Ergebnisse auch auf die Phosphorine 1 und 3 übertragen lassen. Ferner sollten weitere Versuche unternommen werden, um unmittelbar aus den 5 entsprechenden Phosphinsäuren Spektren zu erhalten, die vielleicht identisch mit dem des Sekundärradikals sind.
Zunächst zeigt sich, daß sowohl 1 als auch 3 mit DDQ/CH_2Cl_2 oder mit TCNE/DMOE und bei der elektrolytischen Oxidation gute Spektren lieferten, die jedoch von den bisher veröffentlichten[7,20,21,22] mit $Pb(OBz)_4$/Benzol oder TPP/Benzol erhalten deutlich abweichen. Insbesondere die Phosphorkopplung ist bei den neuen Radikalen deutlich kleiner. Offenbar entsteht also mit beiden Oxidationsmitteln und elektrolytisch ein Radikal, das sich von den bisher gemessenen deutlich unterscheidet. Leider konnte bei beiden Verbindungen auch nach mehreren Tagen kein Sekundärradikal beobachtet werden. Neues Ziel war daher, die Diskrepanz zwischen den bisher bekannten Spektren der Radikalkationen und den beispielsweise mit DDQ/CH_2Cl_2 erhaltenen neuen Spektren zu klären. Zunächst fiel auf, daß die Lebensdauer der mit DDQ/CH_2Cl_2 erzeugten Radikale bei 1, 2 und 3 maximal 1 Tag beträgt, während sowohl das Sekundärradikal von 2 als auch die mit $Pb(OBz)_4$ in Benzol erzeugten Radikale von 1 und 3 eine Lebensdauer von mehreren Wochen haben. (Die Oxidation von 2 mit $Pb(OBz)_4$/Benzol und TPP/Benzol zu einem Radikal gelingt nicht). Aufgrund der hohen Lebensdauer der mit $Pb(OBz)_4$ in Benzol aus 1 und 3 erhaltenen Radikale vermutete ich, daß es sich auch hierbei um Neutralradikale der Phosphinsäuren handelt. Es sollten also wie oben für 2 beschrieben die Phosphinsäuren und eventuell die Phosphinsäureester von 1 und 3 dargestellt werden. Im Falle des 2.4.6-Triphenyl-λ^3-phosphorins 1 erwies sich dieses Vorhaben als ein großes Problem. Bei allen Versuchen, diese Verbindung analog zu 2 durch Oxidation des λ^3-Phosphorins mit H_2O_2 darzustellen, entstand nach Chromatographie über Kieselgel die 4-Hydroxy-phosphinsäure:

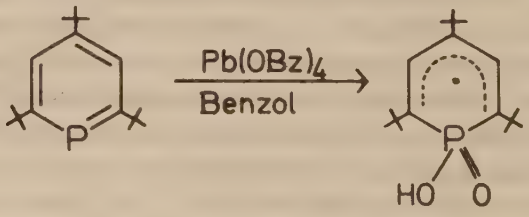


Auch Versuche, das entsprechende 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin mit HBr in Aceton oder Dimethoxyethan umzusetzen, um unmittelbar den Phosphinsäuremethylester zu erhalten schlugen fehl. Schließlich wurde versucht, durch Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid/Trifluoressigsäure aus der 4-Hydroxy-phosphinsäure zur Phosphinsäure zu gelangen [41].

Bei dieser Reaktion wird die 4-Hydroxy-phosphinsäure zusammen mit $LiAlH_4$ in Dichlormethan vorgelegt. Beim Zutropfen einer Lösung von Trifluoressigsäure in Dichlormethan entsteht ein tiefrotes Kation, das sehr schnell von Hydrid-Ionen abgefangen wird. Nach Beendigung der Reaktion ließ sich keine 4-Hydroxy-phosphinsäure mehr nachweisen. Es gelang aber nicht, durch Kristallisation oder Dünnschichtchromatographie zu reiner Phosphinsäure zu gelangen. Nach der Reinigung ließ sich wieder nur 4-Hydroxy-phosphinsäure nachweisen. Offenbar ist die Phosphinsäure selbst so oxidationsempfindlich, daß es mir nicht gelang sie analysenrein darzustellen. Nur in verunreinigter Form ist sie darstellbar, wie auch schon von Städe [7] gezeigt werden konnte. In dieser Form ist sie aber für ESR-Untersuchungen ungeeignet. Auf die entsprechenden Messungen habe ich daher verzichtet. Phosphinsäure und Phosphinsäureester von 3 sind dagegen problemlos darstellbar wie bereits von Städe gefunden wurde. Auch hier gelang es nicht, die freie Phosphinsäure mit einem der oben erwähnten Oxidationsmittel oder elektrolytisch zu einem Radikal zu oxidieren. Auch die Abspaltung des Wasserstoffatoms in 2-Stellung durch Belichten in Di-tert.butyl-peroxid gelang nicht. Bei Belichten des Methylesters wurde jedoch ein ESR-Spektrum erhalten, das den Spektren, die man bei Oxidation von 3 mit

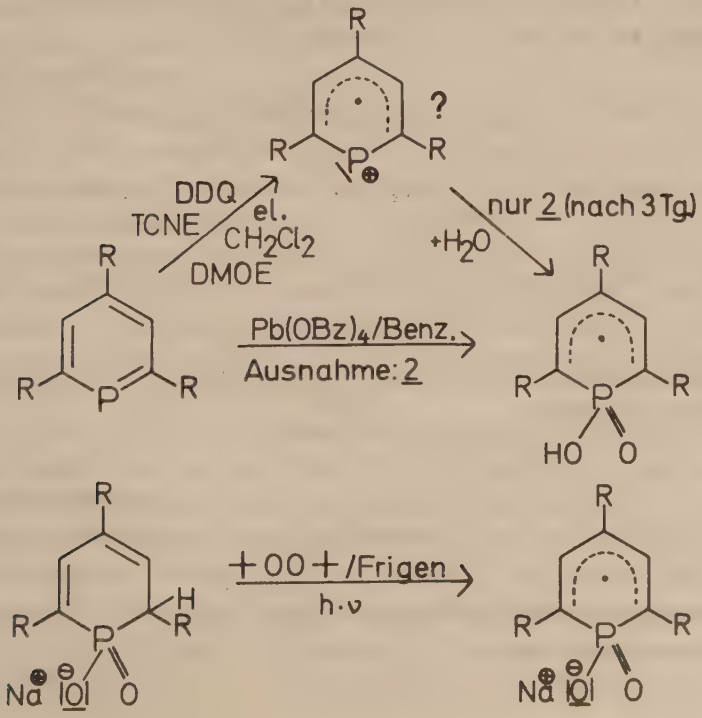
beispielsweise $Pb(OBz)_4$/Benzol erhält, stark ähnelt. Analog zu dem entsprechenden Versuch mit 2 ist auch hier die Phosphorkopplung kleiner, während die Kopplung der Protonen in 3- und 5-Stellung gleich ist. Die Phosphorkopplung des Phosphinsäureesters beträgt 26,25 G, während das bei der Oxidation von 3 mit Blei-IV- benzoat erhaltene Radikal eine Phosphorkopplung von 26,70 G hat. Um diese Differenz zu vermeiden, wurde auf einem neuen Weg versucht, das Wasserstoffatom in 2-Stellung an der Phosphinsäure zu abstrahieren:

Da bei der Belichtung der Phosphinsäuren offenbar nur die Acidität des Säureprotons die Bildung eines Radikals verhindert hat, wurde versucht, das Natriumsalz der Phosphinsäure von 3 darzustellen. Um die Phosphinsäuren vollständig in das Natriumsalz überzuführen, habe ich Natriumhydrid als Base verwendet. Es fand zwar eine Reaktion unter Wasserstoffentwicklung statt, das erhaltene Na-Salz war jedoch sehr feuchtigkeitsempfindlich und setzte sich schnell wieder zur Säure um. Es war daher am günstigsten nach Füllen des ESR-Rohres mit Di-tert.-butyl-peroxid/Frigen 113 und der Phosphinsäure festes Natriumhydrid (paraffinfrei) zuzusetzen und dann abzuschmelzen. Durch Belichten ließ sich so aus der Phosphinsäure von 3 ein schwaches Spektrum erhalten, das bis auf 0,1 G mit dem mit $Pb(OBz)_4$/Benzol aus 3 erhaltenen identisch ist. Nach diesem Ergebnis halte ich es somit eindeutig für erwiesen, daß bei der Oxidation von 3 mit $Pb(OBz)_4$ in Benzol, PbO_2/2.4.6-Triphenylphenol in Benzol und 2.4.6-Triphenylphenoxyl in Benzol nicht das λ^3-Phosphorin-Radikalkation entsteht, sondern ein Neutralradikal, das am Phosphor substituiert ist.



Ferner konnte gezeigt werden, daß die Art der Substituenten am Phosphor einen deutlichen Einfluß auf die Phosphorkopplung hat Das Neutralradikal der Phosphinsäure von 3 zeigt mit a_p = 26,70 G

eine deutlich größere Phosphorkopplung als der entsprechende Methylester mit 26,25 G. Dies erklärt auch die Abweichungen der Spektren,die bei den Versuchen mit Verbindung 2 beobachtet wurden. Um auch beim 2.4.6-Triphenyl-λ^3-phosphorin 1 die Struktur des mit $Pb(OBz)_4$ oder Triphenylphenoxyl in Benzol erzeugten Radikals zu ermitteln, wurde, wie schon auf S.15 für das Phosphorin 2 beschrieben, das 1.1.-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin in Gegenwart von LiBr in Dichlormethan elektrolysiert. Auch hierbei wurde wiederum ein ESR-Spektrum erhalten, das bis auf eine etwas kleinere Phosphorkopplung (23,10 G statt 23,40 G) mit diesem Spektrum identisch ist. Auch mit dem 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorin ließ sich das gleiche Experiment durchführen, wobei ein ESR-Spektrum erhalten wurde, welches dem bei der Belichtung des Phosphinsäureesters von 3 in Di-tert-butyl-peroxid erhaltenen entspricht. Die untenstehende Skizze faßt die verschiedenen Möglichkeiten zur Erzeugung der einzelnen Radikalspezies noch einmal zusammen:



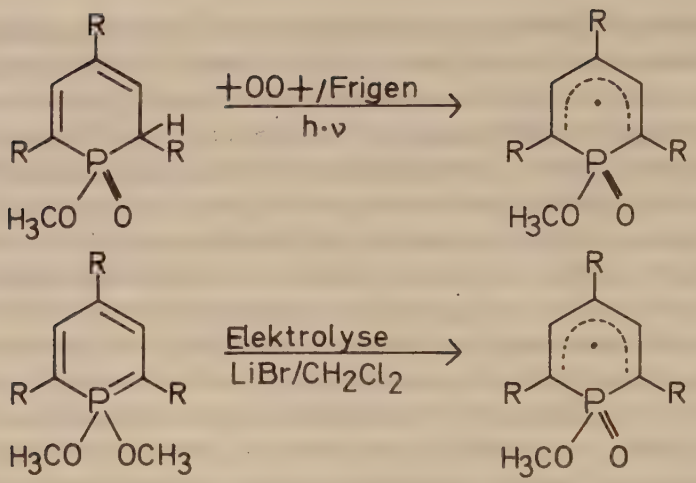


Tabelle 3: Kopplungskonstanten der Radikale:

a) Radikale erzeugt mit DDQ in CH_2Cl_2, TCNE in DMOE und Elektrolyse in CH_2Cl_2 mit $(n\text{-prop})_4N\ ClO_4$

			g-Faktor	Linienbreite
1	a_p= 22,0 G	$a_{H_{3,5}}$ = nicht aufgelöst	2,0023	0,2 G
2	a_p= 19,5 G	$a_{H_{3,5}}$ = 2,5 G	2,0024	0,1 G
3	a_p= 22,0 G	$a_{H_{3,5}}$ = 3,0 G	2,0021	1,5 G

b) Radikale erzeugt mit $Pb(OBz)_4$ in Benzol und 2.4.6-Triphenylphenoxyl in Benzol

			g-Faktor	Linienbreite
1	a_p= 23,4 G	$a_{H_{3,5}}$ = 2,3 G	2,0021	0,1 G
2	reagiert nicht mit diesen Oxidationsmitteln, entsprechendes Sekundärradikal:			
	a_p= 23,4 G	$a_{H_{3,5}}$ = 2,35 G	2,0022	0,1 G

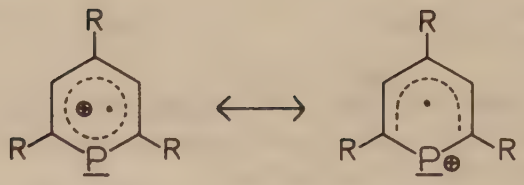
			g-Faktor	Linienbreite
3	a_p= 26,7 G	$a_{H_{3,5}}$ = 2,7 G	2,0021	0,1 G

c) Radikale erzeugt durch Belichten der Phosphinsäureester in Di-tert.butyl-peroxid/Frigen 113 und Elektrolyse der 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorine in CH_2Cl_2/LiBr

			g-Faktor	Linienbreite
1	a_p= 23,10 G	$a_{H_{3,5}}$ = nicht aufgelöst	2,0021	0,1 G
2	a_p= 23,25 G	$a_{H_{3,5}}$ = 2,35 G	2,0022	0,1 G
3	a_p= 26,25 G	$a_{H_{3,5}}$ = 2,7 G	2,0022	0,1 G

In meiner Diplomarbeit hatte ich angenommen, daß das mit z.B. DDQ/CH_2Cl_2 aus 2 erzeugte Radikal das am Phosphor unsubstituierte λ^3-Phosphorin-Radikalkation sei. Angesichts der großen Aehnlichkeit der ESR-Spektren der Phosphinsäureradikale und der vermeintlichen Radikalkationen erschien es jedoch erforderlich, einen genauen Beweis dafür zu liefern. Zu diesem Zweck wurde versucht, ein Radikalkation zu erzeugen und anschließend mit einem Nucleophil umzusetzen. Diese Messungen erfolgten im Zweischenkelrohr. Zunächst wurde eines der drei λ^3-Phosphorine (1 - 3) mit DDQ/CH_2Cl_2 umgesetzt und das ESR-Spektrum gemessen. Anschließend wurden die Nucleophile zur Meßprobe gegeben. Als Nucleophile wurden folgende Substanzen verwendet: Wasser, Methanol, tert. Butanol, Diethylamin, Lithiumfluorid. In keinem Fall konnte eine Aenderung des Spektrums beobachtet werden. Dieser Befund ist mit der Existenz des Radikalkations kaum in Einklang zu bringen.

Aufgrund der relativ zum Radikalanion geringen Linienbreiten und der kleinen g-Faktoren der mit DDQ/CH_2Cl_2 gemessenen Spektren sollte im Radikalkation die Spindichte am Phosphor gering sein. Von den beiden möglichen mesomeren Grenzstrukturen des λ^3-Phosphorin-Radikalkations sollte also Struktur B deutlich das Uebergewicht haben, das freie Elektron demnach nur über die fünf Kohlenstoffatome delokalisiert und die positive Ladung am Phosphor lokalisiert sein.



A B

Gegen diese Struktur spricht jedoch das chemische Verhalten des Radikals: Man sollte erwarten, daß das Radikalkation sehr leicht mit Nucleophilen reagiert, was jedoch nicht der Fall ist. Daraus schließe ich, daß es sich bei dem beobachteten Radikal um ein Sekundärradikal handelt. Diese Vermutung wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, daß die Intensität der ESR-Spektren völlig unabhängig von der Konzentration des λ^3-Phosphorins und des Oxidationsmittels ist und auch die Spannung bei der Elektrolyse, sofern sie größer als 2 V ist, keinen Einfluß hat. Wahrscheinlich wird das instabile Radikalkation von Verunreinigungen in der Meßprobe abgefangen und in ein wesentlich stabileres Sekundärradikal umgewandelt. Diese Vermutung würde auch erklären, warum die Radikalkonzentrationen durchweg sehr gering sind und bisher nur ESR-Spektren mit schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis erhalten wurden. Aus der Literatur ist bekannt, daß Dichlormethan nach Trocknung über eine Säule mit Al_2O_3 immer noch einen Restwassergehalt von 0,005 % hat.[23] Dieser Wassergehalt entspricht einer Konzentration von $3,7 \times 10^{-3}$ Mol/l. Es war also zu vermuten, daß das Radikalkation von diesem Restwasser nucleophil angegriffen wird. Um dies zu beweisen, wurden die λ^3-Phosphorine 1, 2 und 3 in wassergesättigtem Dichlormethan mit DDQ zum Radikal oxidiert. Da wassergesättigtes Dichlormethan einen Wassergehalt von 0,17 % hat[23] ($1,3 \times 10^{-1}$ Mol/l, sollte sich die Konzentration des Sekundärradikals deutlich erhöhen. Dieser Effekt wurde in der Tat beobachtet. Mit getrocknetem Dichlormethan ist am Varian EE 12 bei einer Modulationsamplitude von 1 Gauss eine Verstärkungseinstellung von ca. $8,0 \times 10^3$ erforderlich. Bei wassergesättigtem Dichlormethan beträgt die notwendige Verstärkungseinstellung nur noch ca. $3,0 \times 10^1$. Die beiden erhaltenen Spektren sind absolut deckungsgleich. Bild 1 zeigt die ESR-Spektren von 1, 2 und 3, erzeugt in wassergesättigtem Dichlormethan. Auch

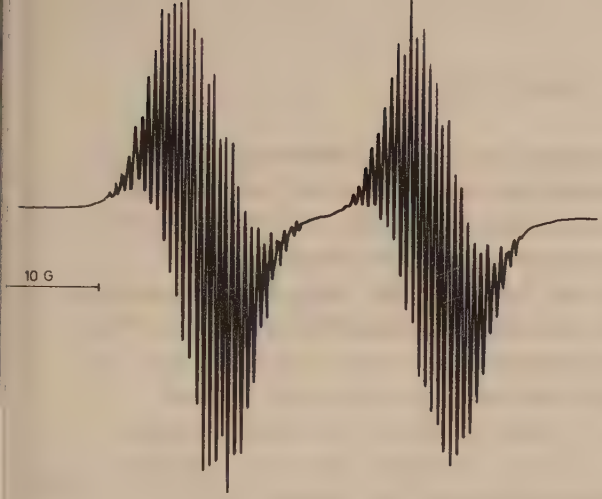
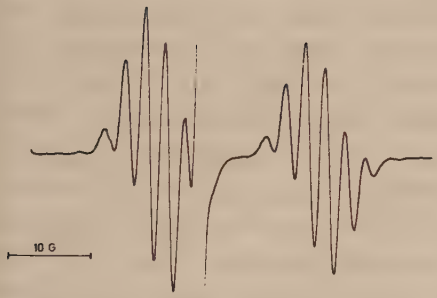
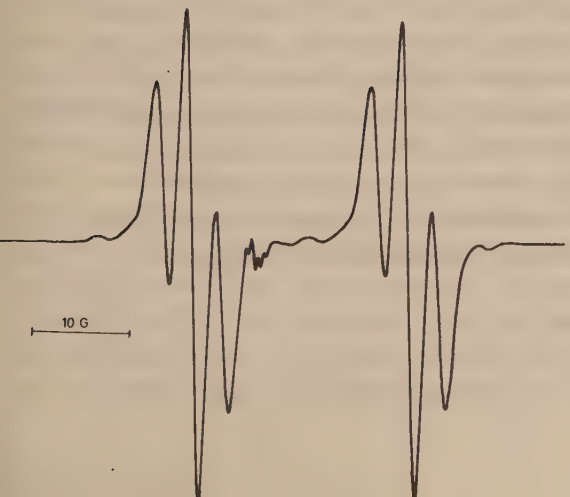


Bild 1

Radikal von 1 elektrolytisch erzeugt

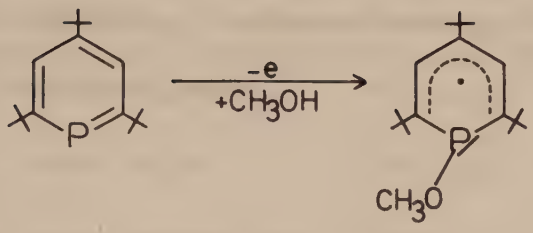


Radikal von 2 erzeugt mit DDQ



Radikal von 3 erzeugt mit DDQ

mit TCNE in DMOE und elektrolytisch mit Dichlormethan/$(n\text{-prop.})_4NClO_4$ läßt sich bei Wasserzusatz die Konzentration an Sekundärradikal stark erhöhen. Entscheidend ist, ob das Wasser vor oder nach der Radikalerzeugung zugesetzt wird. Offenbar ist das Primärradikal sehr kurzlebig und reagiert nur dann mit dem Wasser, wenn dies schon im Moment der Radikalerzeugung anwesend ist. Wird das Wasser erst nach einigen Sekunden zugesetzt, so sind die Primärradikale schon auf einem anderen Weg zerstört, so daß hier nicht mehr die stabilen Sekundärradikale entstehen können. Um zu sehen, ob sich die beobachtete Reaktion mit Nucleophilen verallgemeinern läßt, wurden auch andere Nucleophile vor der Radikalerzeugung zugesetzt. Verwendet wurden Diethylamin, Methanol und Lithiumfluorid. Diethylamin und Methanol wurden in Konzentrationen von ca. 1×10^{-1} /Mol/l zu Dichlormethan gegeben, entsprechen somit also in ihrer Konzentration der Wasserkonzentration in wassergesättigtem Dichlormethan; das Lithiumfluorid wurde bis zur Sättigung in Dichlormethan gelöst. In allen drei Fällen wurden die in Bild 1 gezeigten Spektren erhalten (mit geringer Radikalkonzentration). Offenbar greifen diese Nucleophile nicht schnell genug an, so daß das Radikalkation doch wieder mit Restwasser abreagiert. Beim Diethylamin und Methanol versuchte ich, durch eine Verzehnfachung der Konzentration doch noch eine Addition zu erreichen. Bei der Oxidation von 3 mit DDQ in Anwesenheit von Methanol gelang es auf diese Weise, ein bisher noch nicht beobachtetes Spektrum zu erhalten. Die Phosphorkopplungskonstante beträgt 19,75 G, die Kopplungskonstante der meta-Protonen ist kleiner als die Linienbreite von 1,5 G und daher nicht aufgelöst. Der g-Faktor beträgt 2,0022. Dieses Spektrum läßt sich nur mit der Additon von Methanol an das primär gebildete Radikalkation erklären. Da bei einer Addition von zwei Molekülen Methanol das 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5phosphorin-radikalkation entsteht, welches ein a_p von 22,0 G hat, kommt nur die Addition eines Moleküls Methanol in Frage. Das Radikal des Phosphinsäuremethylesters hat ein a_p von 26,25 G. Das entstehende Radikal sollte folgende Struktur haben:



Bei der Oxidation von λ^3-Phosphorin 2 zeigte sich, daß auch die zweifache Addition von Methanol auf diesem Wege möglich ist. Es wurde das Spektrum des entsprechenden 1.1-Dimethoxy-λ^5-radikalkations erhalten.

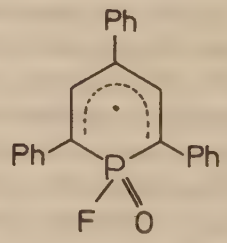
Der Zusatz von Diethylamin führte zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

Das wichtigste Ziel war, Fluorid an das eventuell primär gebildete Radikalkation zu addieren. Ein addiertes Fluorid sollte sich unmittelbar auf Grund seiner Kopplung erkennen lassen und würde so Rückschlüsse auf die Struktur des Sekundärradikals zulassen. Da die Sättigungskonzentration von Lithiumfluorid in Dichlormethan zu einer Addition nicht ausreicht, mußte auf anderem Wege eine hohe Konzentration an F^- (ca. 1 $^{Mol}/_{l}$) erreicht werden. Eine Möglichkeit ist, Tetra-n-butyl-ammoniumfluorid einzusetzen. Diese Verbindung ist jedoch nicht kristallisierbar und sehr hygroskopisch.[24] Da ein Einschleppen von Wasser aber auf jeden Fall verhindert werden muß, um die Bildung von zwei Radikalen gleichzeitig (H_2O- und F^--Addition) zu vermeiden, ist dieses Verfahren schlecht geeignet. Von H. Kanter[8] konnte mit $AgBF_4$ ausgehend vom 1.1-Dichlor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin das 1.1-Difluor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin synthesiert werden. Offenbar ist das BF_4^--Anion in der Lage, leicht ein F^--Anion abzuspalten. Daher versuchte ich, mit $(n\text{-butyl})_4NBF_4$ als Leitsalz (Konzentration 1 $^{Mol}/_{l}$) in Dichlormethan (getrocknet über Al_2O_3 neutr.) die λ^3-Phosphorine 1, 2 und 3 zu elektrolysieren. Auf diese Weise gelang es, eine Addition von F^- zu erreichen. Das gleiche Ergebnis konnte mit $(n\text{-butyl})_4NPF_6$ als Leitsalz erreicht werden, hierbei waren die Radikalkonzentrationen noch höher. Wahrscheinlich ist PF_6^- leichter in der Lage, ein F^--Anion abzugeben als BF_4^-. Tabelle 4 zeigt die

ermittelten Kopplungskonstanten:

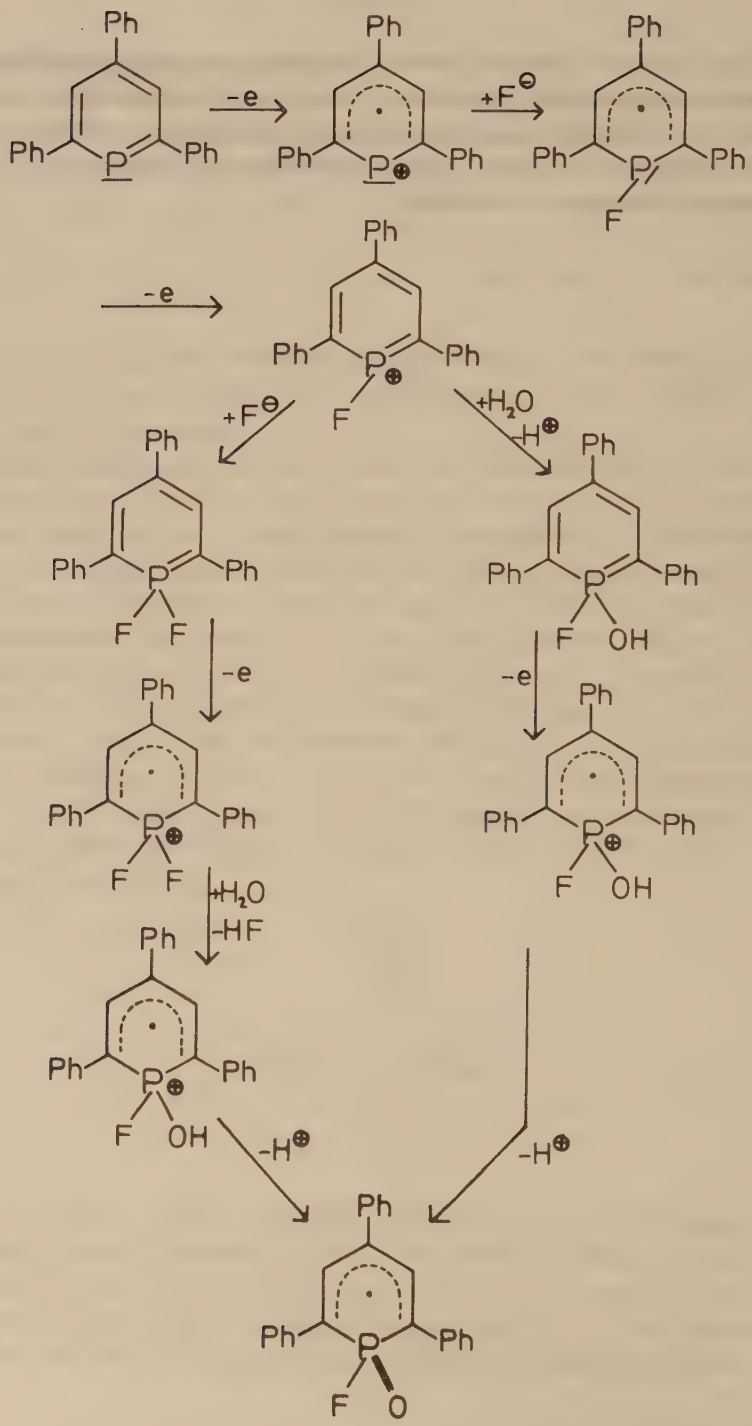
				g-Faktor
1	a_p= 21,75 G	a_H nicht aufgelöst	a_F = 32,75 G	2,0024
2	a_p= 19,75 G	a_H = 2,3 G	a_F = 40,8 G	2,0025
3	a_p= 22,5 G	a_H = 2,7 G	a_F = 41,9 G	2,0024

Eine Erzeugung dieser Radikale durch Umsetzen des λ^3-Phosphorins mit DDQ/CH_2Cl_2 oder TCNE/DMOE und Zusatz von (n-butyl)$_4$NPF$_6$ bzw. BF_4 ist nicht gelungen.
Die nächste Frage galt der Struktur der neuen Radikale. Um mehr Informationen über am Phosphor fluorierte Radikale zu bekommen, habe ich zunächst das 1.1-Difluor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin mit DDQ in Dichlormethan und elektrolytisch in Dichlormethan mit Tetra-n-propyl-ammonium-perchlorat gemessen. Dabei erhielt ich erstaunlicherweise genau das gleiche ESR-Spektrum, das mit dem oben beschriebenen Verfahren elektrolytisch aus 1 erhalten wird. Offenbar ist also ein Fluoridion abgespalten und durch OH bzw. = O ersetzt worden. Das entstandene Radikal hat eine Lebensdauer von ca. 2 Monaten und geht dann in das Radikal der Phosphinsäure von 1 über. Da eine solche Stabilität bisher nur bei Radikalen mit einer P=O-Doppelbindung beobachtet worden ist, nahm ich folgende Struktur an:

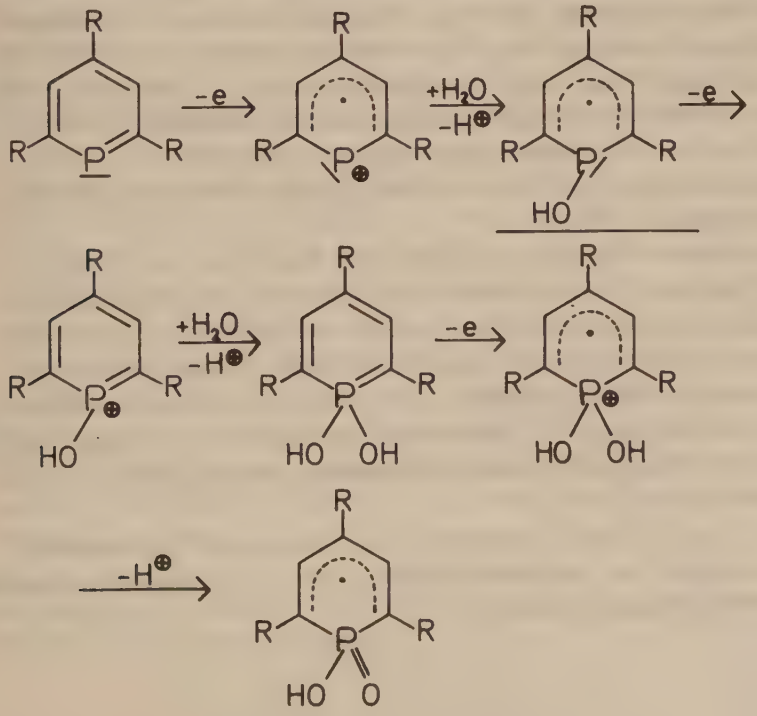


Wie sich zeigte, ist diese Struktur korrekt. Die Experimente, die zu ihrem Nachweis führten, sind in dem Kapitel über λ^5-Phosphorine genau beschrieben (ab S. 43). Ein Nachweis der Struktur der aus 2 und 3 mit F^- erhaltenen Radikale gelang nicht, es ist jedoch aufgrund der ähnlichen Kopplungskonstanten sehr wahrscheinlich, daß

sie die gleiche Struktur haben. Da sich das oben gezeichnete Radikal augenblicklich bildet, sind die Zwischenstufen auf dem Weg von λ^3-Phosphorin 1 dorthin nicht zu messen. Ueber den Mechanismus der Bildung dieses Radikals kann daher nur folgende Vermutung angestellt werden:


Ph
Ph
Ph
P
-e
+F⊖
F
+H2O
-H⊕
OH
+H2O
-HF
-H⊕
-H⊕
O

Da ein Radikalkation mit einer OH-Gruppe am Phosphor die Möglichkeit hat, sich durch Abspalten des Protons in ein äußerst stabiles Neutralradikal umzuwandeln, ein Radikal mit einem F am Phosphor jedoch nicht, wird sich auf Grund der wesentlich größeren Stabilität das Radikal mit der P=O-Doppelbindung schon bei Anwesenheit kleinster, unvermeidlicher Wasserspuren so stark anreichern, daß es als einziges Radikal beobachtbar ist. Es besteht also keine Analogie zwischen der Addition von OH^- und F^- an das Primärradikal, da sich bei der Addition von OH^- ja zunächst ein Radikal bildet, das von dem der Phosphinsäure verschieden ist. Offenbar bewirkt eine P-O-Bindung im Radikal eine enorme Stabilisierung, so daß bei der OH^--Addition eine radikalische Zwischenstufe auf dem Weg vom λ^3-Phosphorin zum Phosphinsäureradikal für ca. 1 Tag beobachtbar ist. Als Mechanismus dieser Oxidation nehme ich den gleichen an wie bei der Fluoridaddition:



Ich vermute, daß es sich bei dem mit DDQ/CH_2Cl_2, TCNE/DMOE und Elektrolyse/CH_2Cl_2/$(n\text{-prop})_4NClO_4$ aus 1, 2 oder 3 erhaltenen Radikal um das in obiger Skizze unterstrichene handelt. Auch bei der Addition von Methanol nehme ich den gleichen Mechanismus an und auch hier läuft die Oxidation nicht sofort bis zum Phosphinsäureester.

Ein weiterer Weg, der zu Sekundärradikalen führt, könnte die nucleophile Addition des Oxidationsmittels sein. Aus allen vier von mir verwendeten chemischen Oxidationsmitteln (DDQ, TCNE, TPP, $Pb(OBz)_4$) bildet sich nach dem Einelektronenübergang ein Anion, das sich nucleophil an den Phosphor des Radikalkations addieren könnte. Wenn eine solche Addition stattfinden würde, müßten sich aber bei Verwendung verschiedener Oxidationsmittel verschiedene ESR-Spektren ergeben (über die oben beschriebenen Unterschiede zwischen DDQ/TCNE und TPP/$Pb(OBz)_4$ hinaus). Solche Unterschiede konnten nicht gefunden werden, mit DDQ, TCNE und elektrolytisch wurden die gleichen Spektren erhalten, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Auch TPP und $Pb(OBz)_4$ ergaben die gleichen Spektren. Wenn man ferner berücksichtigt, daß der Ersatz des Wasserstoffatoms in den Radikalen der Phosphinsäuren durch eine Methylgruppe die Phosphorkopplung um mindestens 0,5 G verändert, scheint eine Addition des Anions des Oxidationsmittels unwahrscheinlich.

Andererseits konnte bei der präparativen Oxidation von 1 mit TPP/Benzol das Bis 1.1-(2.4.6-Triphenylphenoxy)-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin eindeutig isoliert werden. Vermutlich erfolgt die Addition von Wasser und der Anionen der Oxidationsmittel nebeneinander, wobei aber die Addition von Wasser eindeutig bevorzugt ist. Diese Bevorzugung der Wasseraddition konnte in diesem Kapitel auch an mehreren anderen Beispielen gezeigt werden (z.B. Additon von Methanol und F^-).

R.L. Powell und C.D. Hall[25] vermuten einen ähnlichen Mechanismus bei der Oxidation von Triphenylphosphin mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) in Wasser/Acetonitril:

$Ph_3P + TCNQ + H^+ \rightarrow Ph_3P^{\cdot+} + TCNQH^{\cdot}$

$Ph_3P^{\cdot+} TCNQH^{\cdot} + H_2O \rightarrow Ph_3P\text{-}OH + H^+ + TCNQH^{\cdot}$

$\rightarrow Ph_3P{=}O + TCNQH_2 + H^+$

Um die Struktur des vermuteten Radikals zu beweisen, wurden die λ^3-Phosphorine mit DDQ in Dichlormethan umgesetzt, wobei ^{17}O-markiertes Wasser zugesetzt wurde (^{17}O-Gehalt 20 %). Es konnte jedoch keine ^{17}O-Kopplung gefunden werden. Möglicherweise ist die Spindichte am Sauerstoff so gering, daß die Kopplungskonstante kleiner ist als die Linienbreite. Wie später bei den λ^5-Phosphorinen gezeigt wird, ist auch bei N-substituierten λ^5-Phosphorin-Radikalen keine Stickstoffkopplung zu sehen.

Das Vorhandensein des Radikalkations konnte durch V. D. Parker x) nachgewiesen werden. Er versuchte, durch cyclische Voltammetrie das Potential der ersten Oxidationsstufe der λ^3-Phosphorine 1, 2 und 3 zu messen. Als Lösungsmittel diente dabei Acetonitril, das auf spezielle Weise mit Al_2O_3 getrocknet wurde. Es zeigte sich, daß die gemessenen Potentiale nicht reversibel waren, d.h. Oxidation und Reduktion erfolgten bei unterschiedlichen Potentialen. Da bei der cyclischen Voltammetrie die Spannung langsam erhöht wird bis zum Erreichen der "Durchbruchspannung" des Lösungsmittels und anschließend wieder langsam bis auf 0 heruntergeregelt wird, lassen sich auf diese Weise nur relativ stabile Radikale vermessen. Das Radikalkation ist also selbst unter den extrem wasserfreien und sauerstofffreien Bedingungen, die das von V.D. Parker entwickelte Verfahren ermöglicht, nicht stabil und bildet Sekundärradikale. Zum Messen derartig instabiler Radikale eignet sich die sogenannte "phase selective second harmonic ac voltammetry", die es ermöglicht, Radikale mit einer Lebensdauer von einigen Mikrosekunden zu messen. Dabei wird mit einer Wechselspannung gearbeitet, wobei mit einer Halbwelle das Molekül oxidiert

x) Wir sind Herrn Prof. V. D. Parker sehr dankbar für diese sorgfältigen Untersuchungen.

wird und mit der nächsten Halbwelle die Reduktion erfolgt. Auch diese Methode versagte zunächst. Es wurden überhaupt keine Signale beobachtet. Daraus schloß V. D. Parker, daß der Elektronentransfer beim λ^3- und λ^5-Phosphorin extrem langsam erfolgt, d. h. die Zeit einer Halbwelle reicht zur Oxidation nicht aus. Daraufhin hat er die Frequenz der Wechselspannung erniedrigt. Bei 3Hz konnte er tatsächlich brauchbare Signale erhalten. Bedingt durch die niedrige Frequenz ist das Signal/Rausch-Verhältnis schlecht. Es konnten aber für die λ^3-Phosphorine 1, 2 und 3 und für die entsprechenden 1.1-Dimethoxy-λ^5-Phosphorine reversibele Potentiale gefunden werden. Da alle diese Phosphorine gelöst in Acetonitril stabil sind und somit die Addition eines Substituenten am Phosphor schon vor der Elektrolyse ausscheidet, kann nur das Radikalkation selbst gebildet worden sein. Aus der Meßfrequenz läßt sich herleiten, daß es eine Lebensdauer von unter 1/3 Sec. hat.
Tabelle 5 zeigt die gemessenen Potentiale der λ^3-Phosphorine, Bild 2 das Voltammogramm von 3

Potentiale in Volt (gegen ges. wäss. Calomel-Elektrode)

1	1,78
2	1,90
3	2,09

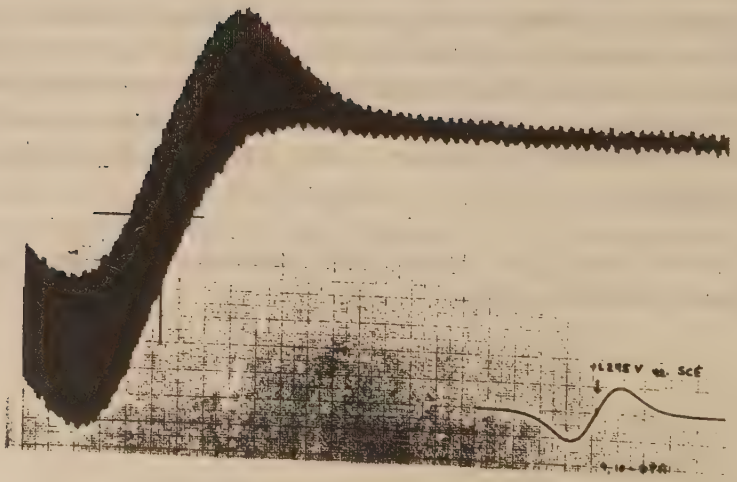
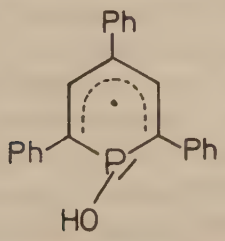
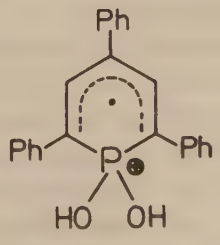


Bild 2: Voltammogramm von 3

Auffallend ist, daß mit dem Ersatz der drei Phenylreste durch tert.butyl-Reste das zur Oxidation benötigte Potential ansteigt. Da durch den +I-Effekt der tert.-butyl-Reste die Elektronendichte in 3 sicher größer ist als in 1, war zu erwarten, daß das Potential bei 3 am niedrigsten ist. Offenbar spielt in diesem Fall die Energie der entstehenden Radikalkationen die Hauptrolle. In 1 wird das freie Elektron zum Teil in die drei Phenylreste delokalisiert, wodurch die Energie niedriger ist als in 3.
Diese Untersuchung zeigt also, daß es tatsächlich λ^3-Phosphorin-Radikalkationen gibt, daß sie jedoch extrem energiereiche Teilchen mit kurzer Lebensdauer sind, welche unter üblichen statischen Meßbedingungen nicht beobachtet werden können. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde versucht, mit Durchflußapparaturen ein Radikalkation zu messen. Dazu wurden eine Lösung von 3 in Dichlormethan und eine Lösung von $(Br\text{-}C_6H_4\text{-})_3\ ^{+}N\ SbCl_6^-$ in Dichlormethan (jeweils 10^{-3} molar) unmittelbar vor der Meßzelle mit hoher Geschwindigkeit zusammengegeben. Zunächst konnte nur das Signal des Oxidationsmittels beobachtet werden. Beim Erniedrigen der Strömungsgeschwindigkeit zeigte sich ein Dublett, die Kopplungskonstante entsprach exakt der bei der Oxidation mit DDQ ermittelten Phosphorkopplung. Auch die chemische Oxidation verläuft außergewöhnlich langsam. Da sowohl das Oxidationsmittel als auch das Sekundärradikal sehr langlebig sind, überlagern ihre Signale wahrscheinlich die Signale des Radikalkations.
Nachdem die Existenz des Radikalkations nachgewiesen ist und das mit DDQ/CH_2Cl_2, TCNE/DMOE oder elektrolytisch erzeugte Radikal weder mit diesem noch mit dem Radikal der Phosphinsäure identisch ist, kann es nur eine der folgenden beiden Strukturen haben (siehe auch S. 29):



I



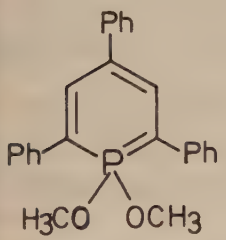
II

Obwohl Struktur II von vornherein sehr unwahrscheinlich erscheint, wurde folgender Versuch durchgeführt: Aus 3 wurde mit Blei-tetrabenzoat in Benzol das Phosphinsäureradikal erzeugt und anschließend wurde etwas Trifluoressigsäure zugesetzt. Dies sollte ein Radikal, dessen Struktur II entspricht, bilden. Es wurde aber keine Aenderun beobachtet. Um dieses Ergebnis zu untermauern wurde ferner aus 3 mit DDQ in Dichlormethan das Radikal erzeugt, dessen Struktur unbekannt ist und anschließend wurde Pyridin zugesetzt, um eventuel das Proton abzuspalten. Auch dieser Versuch änderte das ESR-Spektru nicht. Diese Versuche wurden mit Verbindung 3 durchgeführt, da hierbei die Unterschiede zwischen den beiden Spektren am größten sind. Struktur II scheidet nach diesen Versuchen mit ziemlicher Sicherheit aus, so daß man mit DDQ, TCNE oder elektrolytisch sehr wahrscheinlich Radikale erhält, die Struktur I entsprechen.

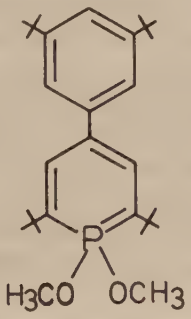
3) Oxidation von λ^5-Phosphorinen

Alle verwendeten λ^5-Phosphorine wurden, soweit dies präparativ möglich war, ausgehend von den λ^3-Phosphorinen 1, 2 und 3 synthetisiert. Die Verwendung dieser drei Verbindungen geschah aus den gleichen Gründen, die im Kapitel über λ^3-Phosphorine auf S. 12 dargelegt sind. Die Substituenten am Phosphor waren Fluor, Chlor, Methoxy, Dimethylamino und Methyl.

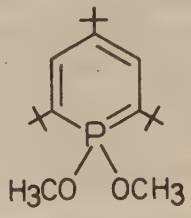
a) 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorine



7



8



9

Die Synthese der drei λ^5-Phosphorine 7, 8 und 9 [x)] erfolgte nach dem 1968 von K. Dimroth und W. Städe[7] gefundenen Verfahren durch Umsetzen des entsprechenden λ^3-Phosphorins mit einem Ueberschuß an Methanol und molaren Mengen Quecksilberacetat. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in der Einleitung beschrieben. (S. 4) Aus CNDO/S-Rechnungen, Photoelektronenspektren[26] und Messungen der reversiblen Oxidationspotentiale[27] geht hervor, daß die λ^5-Phosphorine leichter oxidierbar sein sollten als die λ^3-Phosphorine. Aus den CNDO/S-Rechnungen ergibt sich eine Differenz der Orbitalenergie der obersten besetzten Orbitale des 2.4.6-Triphenyl-λ^3-phosphorins 1 und des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorins von 2,2 eV. Photoelektronenspektren des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-λ^5-phosphorins und des entsprechenden 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorins 9 zeigen eine Differenz von 1,3 eV. Diese Rechnungen und Messungen wurden von A. Schweig und Mitarbeitern durchgeführt. Von V.D. Parker wurden die reversiblen Oxidationspotentiale der drei λ^5-Phosphorine 7, 8 und 9 gemessen. Analog zu den Messungen an λ^3-Phosphorinen (siehe S. 31) benutzte er dazu das Verfahren der "Second harmonic ac

x) 29, 19, 21

voltammetry" bei 3Hz, das Lösungsmittel war Acetonitril. Folgende Potentiale wurden gemessen:

Tabelle 6

Verbindung	Potential (in eV gegen ges. wäss. Calomelelektrode)	Entsprechendes λ^3-Phosphorin
7	1,380	1,780
8	1,388	1,900
9	1,84	2,090

Die λ^5-Phosphorine sind also auch nach diesen Messungen leichter oxidierbar als die λ^3-Phosphorine. Bei den Werten der λ^5-Phosphorine fällt wieder auf, daß das elektronenreichste System, das 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorin 9, am schwersten zu oxidieren ist. Möglicherweise spielt auch bei den λ^5-Phosphorinen die Stabilität des entstehenden Radikals eine entscheidende Rolle (siehe S. 33).

Für die Oxidation der 1.1-Dimethoxy-λ^5-Phosphorine wurden wieder drei grundsätzlich verschiedene Arten von Oxidationsmitteln verwendet:

1) DDQ und TCNE, die zunächst einen ct-Komplex bilden, der sich unter Uebertragung eines Elektrons spaltet. Dazu sind polare Lösungsmittel erforderlich (CH_2Cl_2, DMOE).

2) Triphenylphenoxyl und Blei-IV-benzoat, bei denen die Elektronenübertragung auch in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol) erfolgt, d.h. ohne vorherige Ausbildung eines ct-Komplexes.

3) Elektrolyse mit Leitsalz, z.B. $(n\ prop.)_4NClO_4$ in Dichlormethan.

Bei den Oxidationsmitteln der ersten Gruppe waren die Ergebnisse, wie im Falle der λ^3-Phosphorine, stark von der Struktur der λ^5-Phosphorine und vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Tabelle 7 zeigt eine Zusammenfassung:

λ^5-Phosphorin	7	8	9
DDQ/CH_2Cl_2	+	-	-
DDQ/DMOE	+	-	-
TCNE/CH_2Cl_2	-	-	-
TCNE/DMOE	-	-	+

Im Vergleich zu den entsprechenden λ^3-Phosphorinen fällt auf, daß die Auswahl an möglichen Oxidationsmitteln deutlich eingeschränkt ist, eine Folge der sterischen Hinderung durch die beiden Methoxygruppen. Mit zunehmender Zahl an tert. Butylgruppen wird das π-System dann so weit abgeschirmt, daß sich das Acceptormolekül nicht mehr auf die zur Ausbildung eines ct-Komplexes notwendige Distanz annähern kann. Daher haben auch polarere Lösungsmittel keinen Einfluß, da sie nur die Trennung eines ct-Komplexes begünstigen, nicht aber seine Ausbildung. Am deutlichsten wird dies bei 8, das mit keinem dieser Oxidationsmittel mehr reagiert. Für die starke Abschirmung des π-Systems in diesem Molekül spielt sicher auch die Verdrillung der beiden Ringe eine Rolle. Bei 9 ist die sterische Hinderung überraschenderweise geringer, die Umsetzung mit TCNE/DMOE verläuft glatt. Bei 7 gelingt sogar die Oxidation mit dem sterisch anspruchsvollen DDQ in Dichlormethan oder DMOE, die allerdings einen Tag lang dauert. Unerklärlich ist, warum 7 mit TCNE reagiert.

Bei den Oxidationsmitteln der zweiten Gruppe sah das Bild folgendermaßen aus:

Tabelle 8

	7	8	9
Triphenylphenoxyl/Benz.	-	-	-
Blei-IV-benz./Benzol	+	+	+

Obwohl bei diesen Oxidationsmitteln kein ct-Komplex ausgebildet wird, ist bei der Oxidation mit 2.4.6-Triphenyl-phenoxyl die Reaktion von zwei sterisch anspruchsvollen Molekülen notwendig. Bei den drei λ^5-Phosphorinen findet daher keine Reaktion mehr statt. Beim Blei-IV-benzoat spielen sterische Effekte offenbar keine Rolle mehr, alle drei λ^5-Phosphorine reagieren mit diesem Oxidationsmittel.
Auch elektrolytisch lassen sich alle drei λ^5-Phosphorine zu Radikalen oxidieren. Die benötigte Spannung beträgt ca. 2 V. Dieses Ergebnis ist verständlich, denn bei der Elektrolyse spielen

sterische Effekte kaum noch eine Rolle.
Auch bei den λ^5-Phosphorinen beobachtet man je nach Oxidationsmittel zwei verschiedene Spektren und auch hier ist es das Blei-IV-benzoat, das als einziges Oxidationsmittel ein abweichendes ESR-Spektrum liefert. Tabelle 9 zeigt die Kopplungskonstanten und g-Faktoren der einzelnen Radikale:

Tabelle 9:

a) Radikale erzeugt mit DDQ, TCNE oder elektrolytisch

	a_p(G)	$a_{H_{3,5}}$ (G)	g-Faktor	Linienbreite
7	17,9	2,0 [1]	2,0022	1,0 G
8	17,8	1,55	2,0022	1,0 G
9	22,0	≈ 1,8 (schlecht aufgelöst)	2,0021	1,5 G

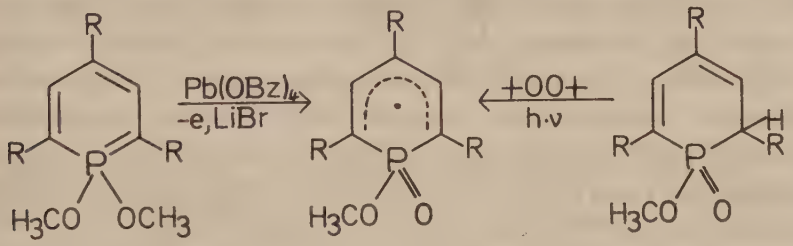
1) Gemessen am 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-pentadeuterophenyl-λ^5-phosphorin, wird bei der undeuterierten Verbindung nicht aufgelöst.

b) Radikale erzeugt mit Blei-IV-benzoat

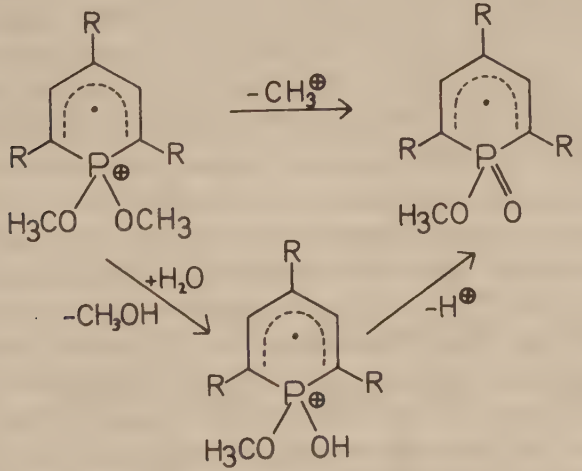
	a_p (G)	$a_{H_{3,5}}$ (G)	g-Faktor	Linienbreite
7	23,10	2,40 [1]	2,0022	0,2 G
8	23,25	2,35	2,0022	0,2 G
9	26,25	2,6	2,0023	0,2 G

Anzumerken ist, daß bei der Oxidation von 9 mit Tetracyanoethylen in Dimethoxyethan nach einem Tag ein Spektrum beobachtet wird, welches dem mit Blei-tetra-benzoat aus 9 erhaltenen entspricht. Die Struktur der mit Blei-(IV)-benzoat erzeugten Radikale ließ sich einfach aufklären. Die aus den λ^5-Phosphorinen 7, 8 und 9

mit Blei-IV-benz. erhaltenen ESR-Spektren entsprechen exakt den Spektren, die durch Belichten der Phosphinsäureester in Di-tert.-butyl-peroxid (siehe S. 21) erhalten werden und sie sind auch identisch mit den Spektren, die bei der Elektrolyse der λ^5-Phosphorine 7, 8 und 9 in Gegenwart von Lithiumbromid erhalten werden. Die Skizze gibt einen Ueberblick:

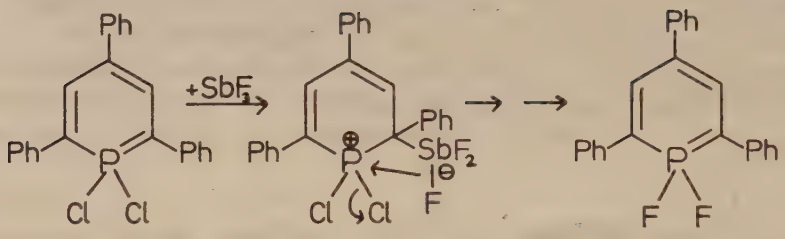


Offenbar ist das primär gebildete Radikalkation unter diesen Bedingungen nicht beständig und stabilisiert sich durch Abspalten einer Methylgruppe. Dabei sind zwei Wege denkbar:

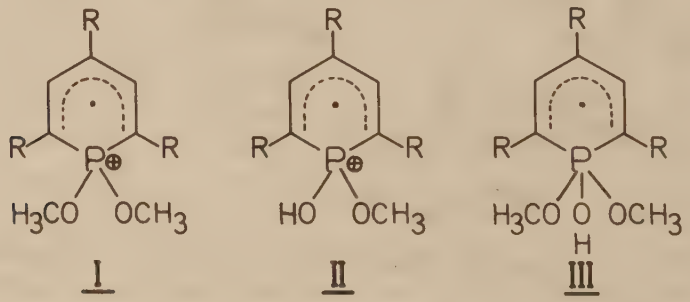


Da das Methylkation ein sehr energiereiches Teilchen ist, nehme ich an, daß der Weg über die Substitution und anschließende Abspaltung eines Protons der richtige ist. Beispiele für nucleophile Substitutionen am positivierten Phosphor sind bekannt, z.B. die von K. Dimroth und H. Kanter[8] gefundene intermolekulare Substitution

von Chlor und Fluor:



Daß mit Blei-tetra-benzoat sowohl bei den λ^3- als auch bei den λ^5-Phosphorinen sofort die Phosphinsäureradikale gebildet werden, während bei DDQ und TCNE einige Tage vergehen, dürfte an der Basizität des Benzoatanions liegen. Sobald sich durch Substitution einer Methoxygruppe durch unvermeidliche Wasserspuren eine OH-Gruppe am Phosphor befindet, wird sie durch das Benzoat-anion deprotoniert und das Radikal somit in die sehr stabile Form mit einer P=O-Doppelbindung überführt. Durch Verschieben des Gleichgewichts wird so die Substitution einer Methoxygruppe durch Wasser, die bei den anderen Oxidationsmitteln sehr langsam verläuft, stark beschleunigt. Nach diesem Ergebnis blieb noch die Struktur der mit DDQ, TCNE und elektrolytisch erhaltenen Radikale zu klären. Folgende Strukturen sind denkbar:



Alle drei Strukturen stehen mit den ESR-Spektren nicht im Widerspruch. Wie im Falle der λ^3-Phosphorine beobachtet man auch hier im Vergleich zum Anionradikal (welches eine hohe Spindichte am Phosphor hat) schmale Linien, keinen Anisotropieeffekt und g-Faktoren

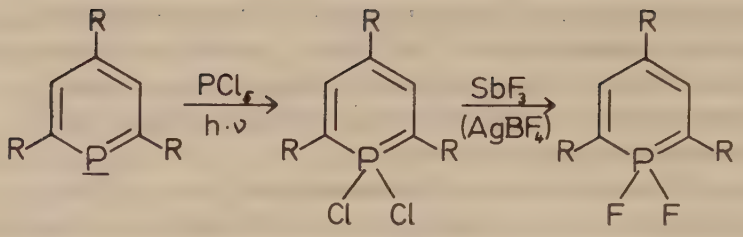
in der Nähe des Wertes des freien Elektrons. Die Spindichte am Phosphor ist also gering, d.h. eine Delokalisation des freien Elektrons über den Phosphor findet kaum statt, woraus folgt, daß eine positive Ladung (bei I und II) weitgehend am Phosphor lokalisiert ist (siehe auch S. 22). Da die Methylgruppen nicht mehr mit dem freien Elektron koppeln, ist auf Grund der ESR-Spektren jedoch nicht möglich auszusagen, welche der drei Strukturen vorliegt. Es wurde daher wieder versucht, das Verhalten des Primärradikals gegenüber Nucleophilen zu untersuchen. Dazu wurden wie bei den λ^3-Phosphorinen vergleichende Messungen in trockenem und wassergesättigtem Dichlormethan durchgeführt. Die Oxidation zum Radikal erfolgte elektrolytisch, da dies die einzige Methode ist, mit der alle drei λ^5-Phosphorine (7, 8 u. 9) umgesetzt werden können. Die Konzentration an λ^5-Phosphorinen und Leitsalz wurde in beiden Versuchsreihen konstant gehalten. In diesem Falle konnte keine Intensitätserhöhung bei Wasserzusatz festgestellt werden, offenbar ist das beobachtete Radikal also kein Sekundärradikal, das durch Wasseraddition aus einem Primärradikal entsteht. Dafür spricht auch die Tatsache, daß bei der Elektrolyse in wasserfreiem Dichlormethan eine Radikalkonzentration entsteht, die weitaus größer ist als ich sie bei den λ^3-Phosphorinen erhalten konnte. Mit DDQ oder TCNE dagegen können keine großen Radikalkonzentrationen erzeugt werden, vermutlich auf Grund der starken sterischen Hinderung für die Bildung des π-Komplexes. Zur Kontrolle des obigen Ergebnisses wurde außerdem noch das Radikal mit TCNE in DMOE ausgehend vom 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorin erzeugt, wobei einmal wasserfrei und einmal mit Wasserzusatz (ca. 10^{-1} mol/1 H_2O) gearbeitet wurde. Diese Reaktion wurde ausgewählt, weil sie besonders schnell verläuft. Auch hier hatte der Wasserzusatz keine Erhöhung der Signalintensität zur Folge. Nach diesen Ergebnissen sollte also Struktur I dem erzeugten Radikal entsprechen, da nur I ohne die Reaktion mit Wasser erzeugt werden kann. Es ist jedoch voreilig, jetzt schon diesen Schluß zu ziehen. Da die λ^5-Phosphorine sterisch wesentlich anspruchsvoller sind als die λ^3-Phosphorine, könnte es sein, daß die Oxidation zum Primärradikal hier so langsam verläuft im Vergleich zur Wasseraddition, daß sie zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Dann aber hätte die Wasser-

konzentration eventuell nur einen geringen Einfluß auf die Signalintensität, da ca. 10^{-3} mol/l Wasser sowieso immer vorhanden sind. Es wurde daher versucht, durch den Einsatz von F^- als Nucleophil eine eventuelle nucleophile Verdrängung der Methoxygruppe im ESR-Spektrum sichtbar zu machen. Analog zu den λ^3-Phosphorinen wurde zunächst Tetra-n-butyl-ammonium-tetrafluoroborat und Tetra-n-butyl-ammonium-hexafluorphosphat als Leitsalz bei der Elektrolyse eingesetzt, und zwar als 1 molare Lösungen in Dichlormethan. Diese hohe Konzentration wurde gewählt, damit die potentielle Konzentration an F^--Ionen um etwa den Faktor 10^3 größer ist als die Wasserkonzentration. Bei diesen Experimenten konnte keine F^--Addition beobachtet werden, die ESR-Spektren waren gegenüber den in Tabelle 4 aufgeführten unverändert. Da jedoch beim λ^5-Phosphorin-Kationradikal die Addition eines Nucleophils sicherlich schwerer möglich ist als beim λ^3-Phosphorin-Kationradikal, könnte trotz der großen Konzentrationsdifferenz die Wasseraddition bevorzugt werden, da das F^--Anion erst aus den komplexen BF_4^--bzw. PF_6^--Anionen freigesetzt werden muß. Es wurde daher versucht, mit Tetra-n-butyl-ammonium-fluorid [24] zu arbeiten. Wegen der großen Differenz in den Radien von Kation und Anion ist diese Verbindung nicht kristallisierbar und außerdem wie oben bereits erwähnt sehr hygroskopisch. Tetra-methyl-ammonium-fluorid [30] ist zwar gut kristallisierbar, löst sich jedoch nicht in der erforderlichen Menge in Dichlormethan oder Acetonitril. Da das Tetra-n-butyl-ammonium-fluorid in Substanz kaum zu trocknen ist, versuchte ich, Lösungen in Dichlormethan mit Natrium/Blei-Legierung zu trocknen. Dies gelang zwar, aber bei dem Test der Leitsalzlösung mit λ^3-Phosphorin 1 zeigte sich, daß die Fluoridaddition außergewöhnlich schlecht gelang. Mit einer zwei Tage alten Lösung gelang sie überhaupt nicht mehr. Es zeigte sich anhand des Nachweises mit $BaCl_2$-Lösung, daß nach zwei Tagen kein Fluorid mehr vorhanden war. Statt dessen ließen sich mit einer $AgNO_3$-Lösung große Mengen an Cl^- nachweisen. Die Fluoridionen hatten also Chlorid aus dem Dichlormethan verdrängt. Da diese Reaktion möglicherweise durch das Natrium ausgelöst worden war, versuchte ich die Lösung mit aktiviertem Molekularsieb (4Å) zu trocknen. Auch hier fand jedoch wieder eine Substitution des Chlors durch Fluor statt. Ich mußte daher Acetonitril nehmen und mit einem

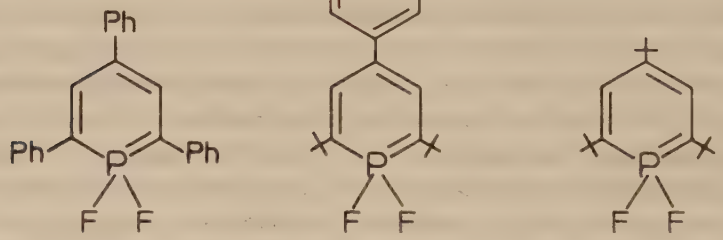
3Å-Molekularsieb trocknen. Hier blieb die F^--Konzentration über Wochen konstant. Nachteilig ist, daß sich 8 nicht in Acetonitril löst. Ein Test dieser Lösung mit den λ^3-Phosphorinen führte zu sehr guten Ergebnissen, die F^--Addition verlief schnell und ergab große Radikalkonzentrationen.
Es gelang jedoch nicht, an die λ^5-Phosphorine 7 und 9 F^- zu addieren, es wurden nur die auch mit DDQ, TCNE oder elektrolytisch mit Tetra-n-propyl-ammonium-perchlorat erhaltenen Spektren beobachtet. Als letztes wurde versucht, die λ^5-Phosphorine in Gegenwart von Methanol in Dichlormethan (Leitsalz: $(n\text{-prop.})_4N\ ClO_4$) zu oxidieren. Falls es zu einer nucleophilen Substitution einer Methoxygruppe durch Wasserspuren kommt (Bildung von II., S. 40) oder zu einer Addition von Wasser an I (Bildung von III), müßten sich durch den Ersatz des Nucleophils Wasser durch das Nucleophil Methanol andere Spektren ergeben. Im ersten Fall sollte durch die nucleophile Substitution wieder I zurückgebildet werden, im zweiten Fall sollte ein Radikal mit drei Methoxygruppen am Phosphor entstehen. Umfangreiche Versuche mit verschiedenen Methanolkonzentrationen (zwischen 0,1 und 5 $^{mol}/_{l}$) und allen drei λ^5-Phosphorinen führten zu keiner Aenderung des Spektrums. Aus diesen Experimenten läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit der Schluß herleiten, daß es sich bei den aus den λ^5-Phosphorinen 7, 8 und 9 mit DDQ/CH_2Cl_2, TCNE/DMOE und elektrolytisch erzeugbaren Radikalen um die Radikalkationen der entsprechenden Verbindungen handelt, eine Substitution der Methoxygruppen findet also zumindest während der ersten 30 Minuten nicht statt. Aus den spektroskopischen Daten geht jedoch hervor, daß es sich nicht um ein System handelt, bei dem das freie Elektron über alle 6 Ringatome (einschließlich Phosphor) delokalisiert ist, sondern um ein Cyclohexadienylradikal, in dem der Phosphor positiv geladen ist. Die Kopplungskonstante des Phosphors läßt sich durch σ-π-Spinpolarisation erklären.

b) 1.1-Difluor-λ^5-phosphorine

Die Synthese der drei 1.1-Difluor-λ^5-phosphorine 10, 11 und 12 erfolgte nach dem von K. Dimroth und H. Kanter 1973 gefundenen Verfahren:[8] (siehe auch S. 40)



Folgende λ^5-Phosphorine wurden synthetisiert:



10 11 12

Als Oxidationsmittel wurden wieder DDQ, TCNE, 2.4.6-Triphenylphenoxyl, Blei-IV-benzoat und die Elektrolyse verwendet. Bei 11 und 12 wurden mit allen diesen Oxidationsmitteln jeweils gleiche Spektren erhalten. Bei 10 dagegen ergaben nur DDQ, TCNE und die Elektrolyse gleiche Spektren, während sowohl 2.4.6-Triphenylphenoxyl als auch Blei-IV-benzoat jeweils ein anderes Spektrum ergaben, so daß aus 10 insgesamt drei verschiedene Radikalspezies erhalten werden können. Folgende Kopplungskonstanten wurden ermittelt:

Tabelle 10

Kopplungskonstanten u. g-Faktoren der mit DDQ/CH_2Cl_2, TCNE/DMOE und elektrolytisch ($(prop)_4NClO_4/CH_2Cl_2$) erhaltenen Radikale:

Verbindung	a_p(G)	$a_{H_{3,5}}$	a_F(G)	g	Linienbreite
10	21,75	nicht aufgelöst	32,75	2,0024	3,0 G
11	19,75	2,30	40,80	2,0025	1,5 G
12	22,50	2,70	41,90	2,0024	1,5 G

Kopplungskonstanten der aus 10 mit 2.4.6-Triphenylphenoxyl und Blei-IV-benzoat erhaltenen Spektren:

2.4.6-Triphenylphenoxyl: a_p=15,0 G a_H nicht aufgelöst a_F=37,0 G

Blei-IV-benzoat : a_p=22,5 G a_H " a_F=30,0 G

Zunächst fällt auf, daß die Oxidation aller drei 1.1-Difluor-λ^5-phosphorine mit DDQ und Tetracyanoethylen gelingt, während bei den 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorinen nur mit jedem Oxidationsmittel eine der drei Verbindungen oxidiert werden konnte (siehe S. 36). Auch hier zeigt sich wieder, daß die Umsetzung mit Oxidationsmitteln, die zunächst ct-Komplexe ausbilden, im wesentlichen von sterischen Faktoren abhängt. Durch den starken -I-Effekt der beiden Fluoratome ist die Elektronendichte im Ring geringer als in den 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorinen, wodurch die Oxidation schwerer erfolgen sollte. (Dabei wird angenommen, daß die Stabilität der Radikale etwa gleich ist).

Auffallend ist ferner, daß alle ESR-Spektren, von der H-Kopplung einmal abgesehen, nur zwei Dubletts zeigen. Da Fluor und Phosphor aber einen Kernspin von 1/2 haben, wären zwei Tripletts zu erwarten. Es muß also ein Fluoratom abgespalten worden sein.
Da jedoch bei 10 drei verschiedene Radikale entstehen, müssen anstelle des Fluors drei verschiedene andere Substituenten addiert worden sein, die für die Unterschiede der Spektren veranwortlich sind. Als Mechanismus nehme ich den von den λ^3-Phosphorinen

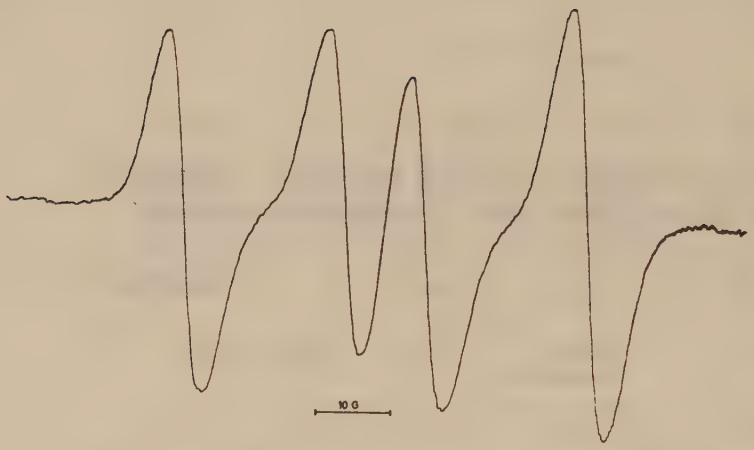
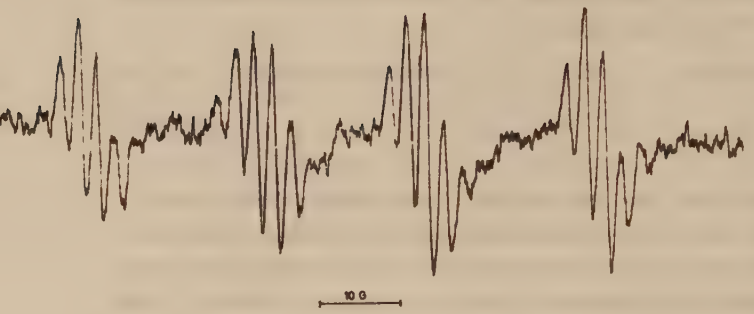
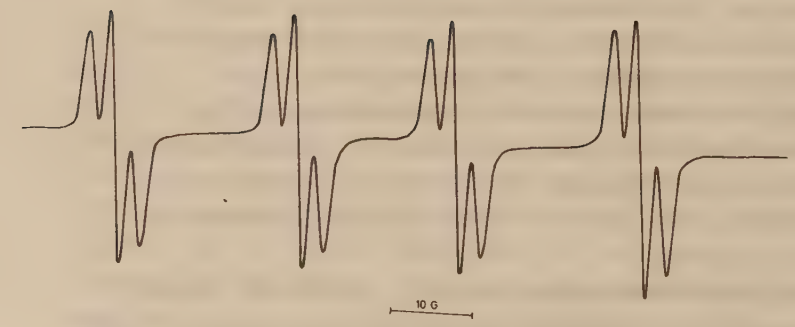


Bild 3

Radikal von 1
elektrolytisch
erzeugt

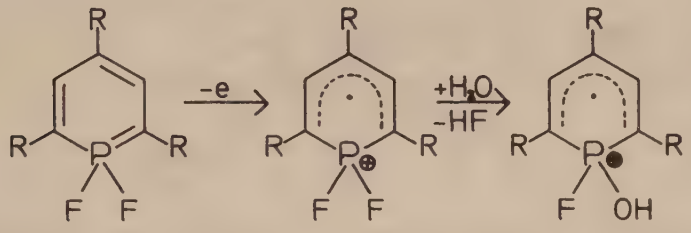


Radikal von 1
elektrolytisch
erzeugt

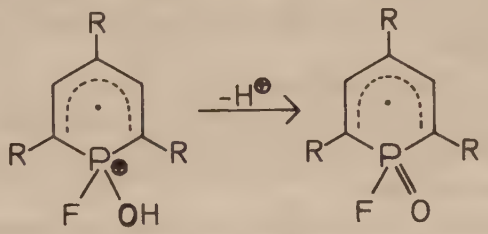


Radikal von 12
elektrolytisch
erzeugt

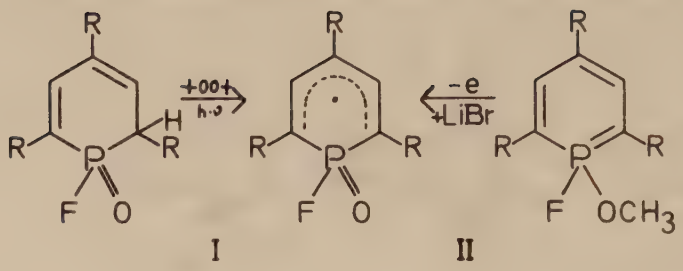
bekannten nucleophilen Angriff von Wasserspuren oder Anionen des Oxidationsmittels an, hier am Beispiel des Wassers gezeigt:



Bei der Addition von Anionen der Oxidationsmittel (Phenoxylat, Benzoat, DDQ-Dianion) kann auf diese Weise ein neues Radikalkation entstehen. Bei der Addition von Wasser dagegen wird anschließend ein Proton abgespalten:



Da bei elektrolytischem Arbeiten nur Wasserspuren als Nucleophil in Frage kommen, nehme ich an, daß hierbei das Radikal mit der P=O-Doppelbindung entsteht. Da die ESR-Spektren von 10 auch bei Oxidation mit DDQ und TCNE den oben angegebenen entsprechen, sollte hier ebenfalls ein Angriff durch Wasser erfolgt sein. Bei den Verbindungen 11 und 12 sollte dieses Radikal mit allen verwendeten Oxidationsmitteln entstehen. Um das Vorliegen dieses Radikals zu beweisen, mußte seine Struktur eindeutig nachgewiesen werden. Dazu mußte das Radikal mit der P=O-Doppelbindung auf einem von den hier gezeigten unabhängigen Weg erzeugt werden.
Dazu bieten sich zwei Möglichkeiten an:

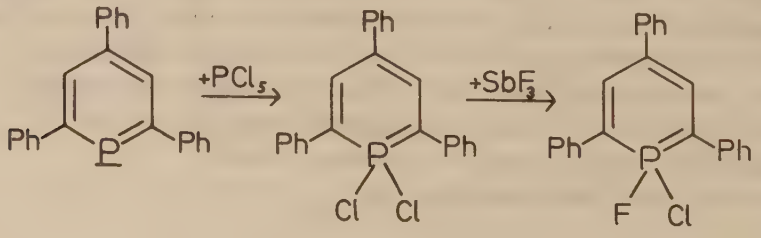


I II

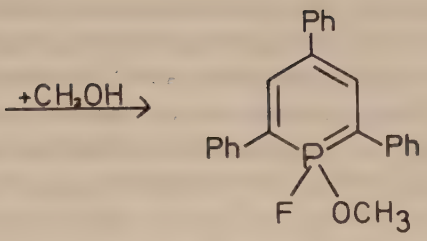
Ich entschied mich für Weg II, da bei der Belichtung der Phosphinsäureester meist schlechte Spektren erhalten werden, die zudem manchmal noch mit einem zweiten Spektrum überlagert sind, während bei Elektrolyse mit Lithiumbromid-Zusatz durchweg gute Spektren erhalten wurden. Da beide benötigten Ausgangsverbindungen noch nicht bekannt waren, wurde die Entscheidung von der präparativen Seite nicht beeinflußt.

Es mußte also ein 1-Fluor-1-methoxy-λ^5-phosphorin synthetisiert werden. Da die Synthese von λ^5-Phosphorinen ausgehend vom 2.4.6-Triphenyl-λ^3-phosphorin am leichtesten erfolgt, entschied ich mich für diese Ausgangsverbindung.

Der einfachste Weg zur Synthese des 1-Fluor-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorins 14, die Umsetzung des 1.1-Difluor-λ^5-phosphorins 10 mit einer halbmolaren Menge Methanol, schied aus, da sich 10 nur sehr langsam mit Methanol umsetzt. Es schien daher zweckmäßig, als Zwischenstufe zunächst das 1-Chlor-1-fluor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin 13 zu synthetisieren und dieses dann mit Methanol umzusetzen:

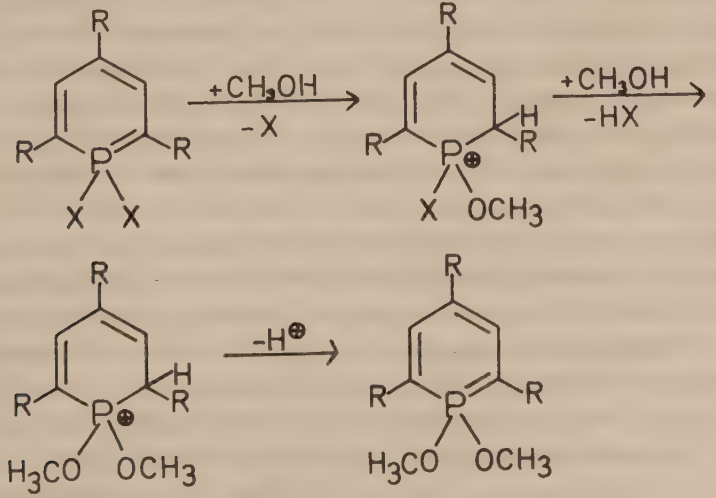


13



14

Die Synthese von 13 gelang mit guten Ausbeuten. Bei der Umsetzung von 13 mit Methanol im Ueberschuß zeigte sich jedoch, daß sich ausschließlich 1,1-Dimethoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin 7 bildete. Bei der Umsetzung mit halbmolaren Mengen Methanol bildete sich zur Hälfte 7 und zur anderen Hälfte blieb unumgesetztes 13 zurück. Danach erfolgte der Angriff des Methanols am intermediär gebildeten 14 schneller als an 13. Da Chlor aufgrund seiner Elektronegativität den Phosphor sicher stärker positiviert als die Methoxygruppe und somit das Methanol eher mit 13 als mit 14 reagieren sollte, ist dieses Resultat kaum verständlich. Eine mögliche Erklärung gibt der von H. Kanter[8] vermutete Mechanismus der Umsetzung eines 1.1-Dihalogen-λ^5-phosphorins mit Methanol:



Demnach entsteht bei der Umsetzung von 13 mit Methanol die in 2-Stellung protonierte Form von 14. Aufgrund des positiv geladenen Phosphors reagiert diese natürlich wesentlich schneller mit Methanol als 13. Ich setzte daher Pyridin als Base bei der Reaktion zu, um die protonierte Form von 14 vor dem Angriff des Methanols zu deprotonieren. Auf diese Weise gelang es tatsächlich, 14 in guten Ausbeuten zu erhalten.
Bei der Elektrolyse von 14 in Dichlormethan mit Tetra-n-propyl-ammonium-perchlorat in Anwesenheit von Lithiumbromid erhielt ich ein ESR-Spektrum, welches dem aus 10 erhaltenen entsprach. Für 10 konnte also der auf S. 47 formulierte Reaktionsmechanismus bewiesen werden, zumindest was das Endprodukt betrifft.

Um auch für 11 und 12 diesen Beweis zu liefern, sollten auch von diesen Verbindungen die entsprechenden 1-Fluor-1-methoxy-λ^5-phosphorine synthetisiert werden. Dieses Vorhaben scheiterte aber schon bei dem Versuch, die 1-Chlor-1-fluor-λ^5-phosphorine darzustellen. Beim Umsetzen der 1.1-Dichlor-λ^5-phosphorine mit halbmolaren Mengen SbF_3 oder $AgBF_4$ entstand immer zur Hälfte 1.1-Difluor-λ^5-phosphorin und zur anderen Hälfte blieb 1.1-Dichlor-λ^5-phosphorin zurück.
Wie auf S. 40 beschrieben, verläuft auch die nucleophile Substitution von Chlor durch Fluor über eine Zwischenverbindung mit positiv geladenem Phosphor, die erst nach der intramolekularen Substitution wieder gespalten wird. Offenbar ist im Falle der tert.butylierten Phosphorine diese Zwischenverbindung in der Lage, nach der intramolekularen Substitution aus einem SbF_3 Molekül oder aus einem BF_4-Ion unmittelbar (also ohne Addition dieser Lewis-Säuren in 2-Stellung) ein F^--Ion zu abstrahieren. Ein ungeladenes 1-Chlor-1-fluor-λ^5-phosphorin dagegen reagiert aufgrund seiner geringeren Elektronendichte an C-2 sicher schlechter mit den Lewis-Säuren als ein 1.1-Dichlor-λ^5-phosphorin. Ich vermute, daß beim 2.4.6-Triphenyl-λ^5-phosphorin aufgrund des -I-Effekts der Phenylreste die Zwischenverbindung leichter gespalten werden kann, so daß eine zweite Substitution nicht mehr stattfindet. Um die Spaltung der Zwischenverbindung auch bei den tert-butylierten Verbindungen zu beschleunigen, setzte ich Basen zu wie Pyridin oder Methylmaercaptan, hatte aber keinen Erfolg dabei. Mit DDQ, TCNE und elektrolytisch entsteht also aus 10 ein Neutralradikal mit

einer P=O-Doppelbindung. Bei 11 und 12 findet mit großer Wahrscheinlichkeit auch die Bildung eines solchen Radikals statt. Im Gegensatz zu den 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorinen, bei denen die Substitution einer Methoxygruppe unter Bildung des Radikals des Phosphinsäureesters ca. einen Tag dauert, findet bei den 1.1-Difluor-λ^5-phosphorinen sofort eine Substitution des Fluors durch Wasserspuren statt. Dies ist auf die stark positive Polarisierung des Phosphors durch den -I-Effekt der Fluoratome zurückzuführen, eventuell spielen darüberhinaus auch sterische Effekte eine Rolle.

Zur Erklärung der aus 10 mit 2.4.6-Triphenylphenoxyl und Blei-IV-benzoat zugänglichen Radikale nehme ich an, daß ein Fluor durch die bei der Oxidation gebildeten Anionen der Oxidationsmittel (Phenoxylat und Benzoat) nucleophil verdrängt worden ist, wobei sich neue Radikalkationen gebildet haben. Eine mögliche Begründung dafür, daß dies nur bei 10 beobachtet wird, mag an der stabilisierenden Wirkung der Phenylreste sowie der durch Fluoratome besonders starken positiven Polarisierung des Phosphors liegen. Da die Anionen der Oxidationsmittel in weitaus größeren Konzentrationen vorliegen als die Wasserspuren und das intermediär gebildete Radikalkation von 10 außerordentlich reaktiv ist, greifen in diesem Fall die Anionen an, obwohl dabei ein energiereicheres Endprodukt entsteht. Triebkraft dieser Reaktion ist das Ausbilden einer P-O-Bindung. Wie später gezeigt wird, sind sämtliche Radikalkationen mit einer P-O-Bindung über mindestens einige Stunden stabil. Da die Bildung des aus 10 mit DDQ, TCNE oder elektrolytisch erhaltenen Radikals nur in der Anwesenheit von Wasser möglich ist, wurde mehrfach versucht, durch extrem wasserfreies Arbeiten doch noch das 1.1-Difluor-Radikalkation zu erhalten, dies mißlang jedoch. Offenbar ist dieses Radikalkation extrem reaktiv und setzt sich selbst mit Spuren eines Nucleophils um. Ausgehend von dieser Erkenntnis setzte ich große Mengen von F^--Ionen bei der Elektrolyse von 10 zu, um die Substitution von Fluor gegen Fluor gegenüber der Substitution von Fluor gegen OH^- zu begünstigen. Der Versuch wurde mit der auf S. 42 beschriebenen, 1 molaren Lösung von Tetra-n-butyl-ammonium-fluorid in Acetonitril durchgeführt.

Auf diese Weise konnte ich schließlich doch ein Radikal erhalten, in dem zwei Fluoratome an den Phosphor gebunden sind. Bild 4 zeigt dieses Spektrum, aus Tabelle 11 sind die Kopplungskonstanten zu entnehmen.

Tabelle 11: Kopplungskonstanten u. g-Faktor des aus 10 elektrolytisch mit $(nbutyl)_4NF$ in Acetonitril erhaltenen Radikals

Verbindung	a_p(G)	a_H(G)	a_F(G)	g-Faktor
10	25,5	nicht aufgelöst	33,75	2,0025

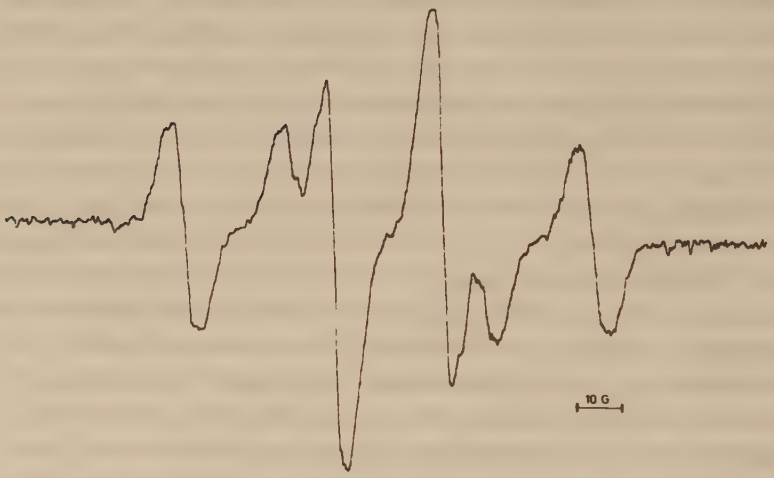
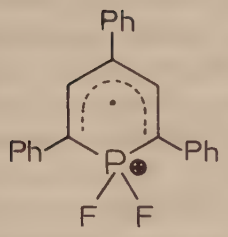


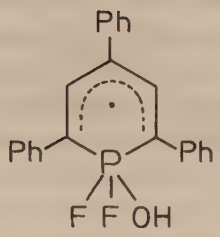
Bild 4

Da das Spektrum mit großer Modulationsamplitude aufgenommen wurde, läßt sich über die Linienbreite keine Aussage machen. 11 und 12 bildeten auch unter diesen Bedingungen wieder das Neutralradikal mit einer P=O-Doppelbindung.

Das aus 10 auf diese Weise erhaltene Radikal kann folgende Strukturen haben:



I

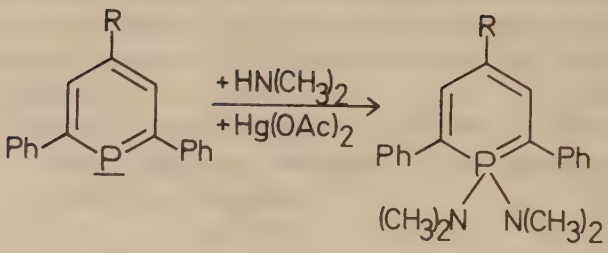


II

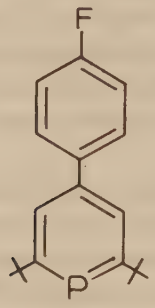
Ein experimenteller Beweis für das Vorliegen dieser Strukturen konnte nicht gefunden werden, aber es sprechen viele Argumente gegen Struktur II: 1) Bei Vorliegen eines "λ^6-Phosphorins" sollte auch das Radikal mit 3 Fluoratomen am Phosphor beobachtet werden können. 2) Bei I können die 4 Substituenten nahezu tetraedrisch den Phosphor umgeben, woraus eine geringe Winkelspannung resultiert. Der C-P-C-Winkel der Phosphorine liegt bei ca. 105°.[28] Ein fünfbindiger Phosphor dagegen ist normalerweise von seinen Substituenten trigonal bipyramidal umgeben, daraus resultiert im vorliegenden Fall ein C-P-C-Winkel von 120°. II müßte daher eine relativ zu I große Winkelspannung haben.
Auch bei dem vermuteten 1.1-Difluor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorinradikalkation liegen die Phosphor- und die Fluor-Kopplungskonstanten in der selben Größenordnung wie beim Neutralradikal. Daraus folgt wiederum, daß auch dieses Radikalkation ein Phosphacyclohexadienylradikal ist, bei dem der Phosphor lediglich durch σ-π-Spinpolarisation eine geringe Spindichte besitzt, aber nicht an der Delokalisation des freien Elektrons mit einem p-Orbital beteiligt ist.

c) Bis-1.1-dimethylamino-λ^5-phosphorine

Bei den Bis-1.1-dimethylamino-λ^5-phosphorinen sind nur Verbindungen bekannt, die in 2- und 6-Stellung Phenylreste haben. Diese Verbindungen werden aus den λ^3-Phosphorinen und Dimethylamin mit Quecksilber-(II)-acetat als Katalysator dargestellt.[18] Der Mechanismus dieser Reaktion ist analog dem in der Einleitung auf S. 4 beschriebenen.



Versuche, ausgehend von 2 und 3 die Bis-1.1-dimethyl-amino-λ^5-phosphorine zu synthetisieren sind gescheitert. Um zu klären, ob die größere Elektronendichte am Phosphor bei den in 2- und 6-Stellung tert-butylierten Phosphorinen die Ursache dafür ist oder ob sterische Gründe eine Rolle spielen, wurde die Umsetzung mit folgendem λ^3-Phosphorin versucht:



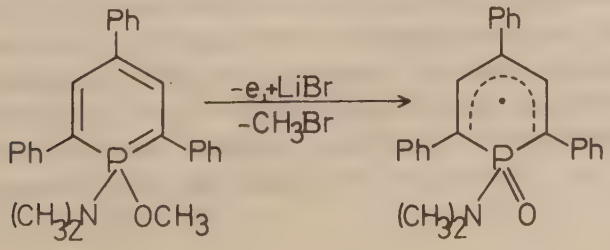
Durch den starken -I-Effekt des Fluors sollte in diesem Phosphorin die Elektronendichte am Phosphor deutlich verringert werden. Auch diese Verbindung ließ sich jedoch nicht zum Bis-1.1-dimethylamino-λ^5-phosphorin umsetzen. Ich vermute daher, daß die sterische Hinderung die Bildung der in 2- und 6-Stellung tert-butylierten Bis-1.1-dimethylamino-λ^5-phosphorine verhindert.
Zunächst wurde daher nur das Bis-1.1-dimethylamino-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin 15 gemessen. Als Oxidationsmittel wurden wieder DDQ in Dichlormethan, Tetracyanoethylen in Dimethoxyethan und 2.4.6-

Triphenyl-phenoxyl und Blei-tetrabenzoat in Benzol verwendet. Ferner wurde elektrolytisch mit Tetra-n-propyl-ammonium-perchlorat in Dichlormethan oxidiert. ESR-Spektren wurden nur erhalten mit Tetracyanoethylen, Blei-tetra-benzoat und bei elektrolytischer Oxidation. Die Spektren waren in allen drei Fällen gleich. Leider ließ sich aus den Spektren aber nur die Phosphorkopplung entnehmen, die 1H-Hfs war nur teilweise aufgelöst und nicht interpretierbar. Eine mögliche ^{14}N-Hfs konnte auf diese Weise nicht gefunden werden. Ich synthetisierte daher das Bis-1.1-dimethylamino-2.4.6-tri-(pentadeuterophenyl)-λ^5-phosphorin 16. Bei Vorversuchen mit dem 2.4.6-Tri-(pentadeuterophenyl)-λ^3-phosphorin [32] hatte sich gezeigt, daß die durch die Deuterierung hervorgerufene Linienverbreiterung keine Probleme bereitet. Die Linienbreite betrug 1,5 G und war damit genauso groß wie beim 2.4.6-Tri-tert.butyl-λ^3-phosphorin. Bei der elektrolytischen Oxidation von 16 wurde ein ESR-Spektrum mit folgenden Kopplungskonstanten erhalten:

a_p(G)	$a_{H_{3,5}}$ (G)	a_N (G)	Linienbreite
22,75	2,25	nicht aufgelöst	1,5 g

Die Stickstoffkopplung muß also kleiner sein als die Linienbreite von 1,5 G, wieder ein Hinweis auf eine geringe Spindichte am Phosphor.

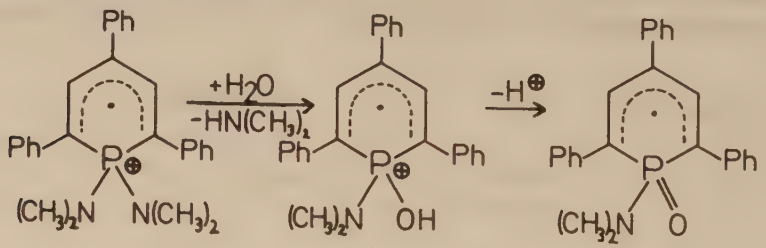
Da sich aus dem Spektrum nicht entnehmen läßt, ob es sich um das Radikalkation (2 N-Atome) oder um das Radikal des Phosphinsäureamids (1 N-Atom) handelt, mußte wieder der aus den vorhergehenden Kapiteln bekannte Nachweis durchgeführt werden. Dazu wurde das 1-Dimethylamino-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin [33] 17 in Gegenwart von Lithiumbromid elektrolysiert:



Die Abspaltung der Methylgruppe verlief bei dieser Verbindung extrem langsam, das Spektrum des vermuteten Radikalkations von 17 war erst nach einer Stunde vollständig in ein anderes Spektrum umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgte bei abgeschalteter Spannung. Somit kann anhand dieser Verbindung erstmals bewiesen werden, daß die Abspaltung der Methylgruppe aus dem Radikal und nicht aus der Ausgangsverbindung erfolgt.

Das nach 1 Stunde erhaltene Spektrum war mit dem ausgehend von 15 erhaltenen identisch und entsprach in der Phosphorkopplung dem aus 16 erhaltenen ESR-Spektrum.

Auch das Radikalkation von 15 und 16 ist also unter diesen Bedingungen nicht stabil, sondern wird von Wasserspuren zum Radikal des Phosphorsäureamids umgesetzt. Als Mechanismus dieser Reaktion vermute ich den in den Kapiteln a) und b) auf den Seiten 39 und 47 angegebenen:



d) 1.1-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin

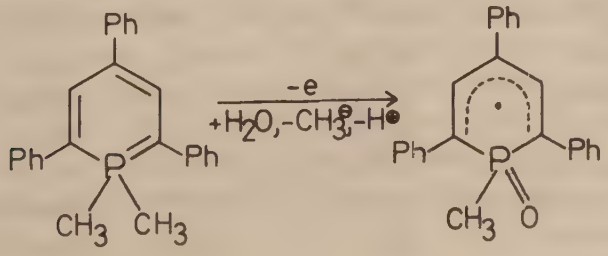
Dieses Phosphorin ist besonders interessant, da es das elektronenreichste λ^5-Phosphorin ist. Es sollte sich daher besonders gut zum Radikalkation oxidieren lassen, zumal auch die sterische Hinderung durch die Substituenten am Phosphor hier relativ gering ist. Ferner können bei ausreichend großer Spindichte am Phosphor die Protonen der Methylgruppen mit dem freien Elektron koppeln. Die Synthese der Verbindung erfolgt nach dem in der Einleitung auf S. 5 gezeigten Verfahren aus dem λ^3-Phosphorin

mit Methyllithium und Methyljodid [34]. Die Oxidation zum Radikal erfolgt nur mit DDQ und elektrolytisch. Das so erhaltene Spektrum zeigt neben der Phosphorkopplung von 29,25 G keine weitere Aufspaltung. Ich versuchte daher, das 1.1-Dimethyl-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorin zu synthetisieren. Ich erhielt nur das 1.2-Dimethyl-2.4.6-tri-tert-butyl-phosphacyclohexadien (3.5). Auch bei Versuchen mit anderen in 2- und 6-Stellung tert.butylierten λ^3-Phosphorinen fand immer eine 1.2-Addition statt. Trotz der Linienverbreiterung entschloß ich mich daher, das 1.1-Dimethyl-2.4.6-tri(pentadeuterophenyl)-λ^5-phosphorin zu synthetisieren. Aus dieser Verbindung wurde elektrolytisch ein Spektrum erhalten. Es weist folgende Daten auf:

a_P = 29,25 G $a_{H_{3,5}}$ = 2,0 G Linienbreite: 2,0 G g-Faktor: 2,0023

Die Kopplungskonstante der Methylprotonen ist also geringer als die Linienbreite von 2 G. Dieses Ergebnis deutet wieder auf eine geringe Spindichte am Phosphor hin.
Auffallend an diesem Phosphorin war die außerordentlich leichte Oxidierbarkeit. Nach dem Anlegen einer Spannung von 2 V für nur 10 sec. konnte bereits ein rauschfreies Spektrum erhalten werden.

Auch hier mußte natürlich wieder die Frage geklärt werden, ob eine Methylgruppe abgespalten wird und sich ein Radikal mit einer P=O-Doppelbindung bildet. Dazu wurde das 1-Methoxy-1-methyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin [18] synthetisiert und in Gegenwart von Lithiumbromid in Dichlormethan elektrolysiert. Die Phosphorkopplung dieses Spektrums entsprach dem aus 1.1-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin erhaltenen Spektrum. Demnach wird also aus dem primär zu erwartenden 1.1-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-Kationradikal eine der Methylgruppen durch OH bzw. O ersetzt.



Auffallend ist, daß dieses Radikal von allen Radikalen mit einer P=O-Doppelbindung die mit Abstand größte Phosphorkopplung und die kleinste Protonenkopplung aufweist. Offenbar wird durch die Methylgruppe die Spindichte am Phosphor größer, während sie an den C-Atomen abnimmt.

e) Unsymmetrisch substituierte λ^5-Phosphorine

Neben den λ^5-Phosphorinen mit zwei gleichen Substituenten am Phosphor wurden auch solche mit zwei verschiedenen Substituenten untersucht. Folgende Verbindungen wurden verwendet:

1-Chlor-1-fluor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin
1-Fluor-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin
1-Fluor-1-dimethylamino-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin [8]
1-Fluor-1-methyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin

1-Methoxy-1-dimethylamino-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin [33]
1-Methoxy-1-methyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin [18]

Da die ESR-Spektren der Phosphinsäurederivate für alle oben aufgeführten Substituenten bekannt sind, konnte leicht festgestellt werden, ob einer der Substituenten am Phosphoratom des Radikalkations abgespalten wird und ggf. welcher.
Die Radikale wurden elektrolytisch in Dichlormethan mit Tetra-n-propyl-ammonium-perchlorat als Leitsalz erzeugt. Tabelle zeigt die spektroskopischen Daten und gibt an, welcher Substituent abgespalten wurde.

Tabelle

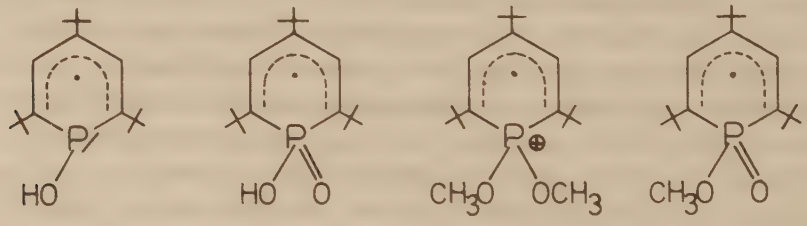
Substituenten am Phosphor	a_p(G)	a_H(G)	a_F(G)	Abgespaltener Substituent
Fluor, Chlor	21,75	-	32,75	Chlor
Fluor, Methoxy	12,75	-	44,75	keine Abspaltung
Fluor, Methyl	20,75	-	-	Fluor
Fluor, Dimethylamino	22,75	2,25	-	Fluor
Methoxy, Dimethylamino	18,25	-	-	keine Abspaltung
Methoxy, Methyl	18,0	-	-	keine Abspaltung

Zu umseitiger Tabelle ist noch folgendes anzumerken:
Beim 1-Fluor-1-methyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin erfolgt die Abspaltung des Fluors relativ langsam, so daß neben dem oben angegebenen Spektrum bei eingeschalteter Spannung noch ein zweites intensitätsschwaches mit einer Fluorkopplung beobachtet werden kann. Durch die Ueberlagerung lassen sich nur ungefähre Kopplungskonstanten angeben: $a_p \approx 14$ G, $a_F \approx 70$ G. Nach Abschalten der Spannung kann dieses Spektrum nicht mehr beobachtet werden. Beim 1-Fluor-1-dimethylamino-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin beobachtet man bei eingeschalteter Spannung zwei Spektren mit annähernd gleicher Intensität. Erst 10 Minuten nach Abschalten der Spannung kann das oben angegebene Spektrum allein beobachtet werden. Dabei ist besonders interessant, daß dieses Spektrum trotz abgeschalteter Spannung wächst, während das andere abnimmt. Dies ist ein eindeutiger Beweis, daß sich ein Radikal in das andere umwandelt. Das primär gebildete Radikal hat folgende Kopplungskonstanten: $a_p = 13{,}75$ G, a_H nicht aufgelöst, $a_F = 53{,}5$ G. Es handelt sich dabei also nicht um das Radikal des Phosphinsäurefluorids, sondern es muß das Radikalkation des 1-Fluor-1-dimethylamino-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorins sein. Damit konnte erstmals nachgewiesen werden, daß sich ein Radikalkation mit vierbindigem Phosphor in Gegenwart von Wasserspuren spontan in ein Neutral-Radikal mit fünfbindigem Phosphor und einer P=O-Doppelbindung umwandelt.
Auffallend ist, daß bei allen Phosphorinen mit einer Methoxy-Gruppe keine Abspaltung eines Substituenten stattfindet, während alle Phosphorine ohne Methoxygruppe einen Substituenten abspalten. Das gleiche Ergebnis wird auch bei den symmetrisch substituierten λ^5-Phosphorinen (Kapitel a-d) beobachtet; lediglich die 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorine spalteten keine Substituenten ab. Findet eine Abspaltung statt, so verläßt derjenige Substituent das Molekül, der die bessere leaving group darstellt. Auch dieses Ergebnis deutet auf eine nucleophile Verdrängung eines Substituenten am Phosphor durch Wasserspuren hin. Triebkraft dieser Reaktion ist offensichtlich die Stabilität der P-O-Bindung. Ist eine solche Bindung schon im Phosphorin vorhanden, wird selbst bei relativ guten leaving groups keine Abspaltung mehr beobachtet.

4) Versuche zur Ermittlung der Spindichte an allen Atomen des Phosphorinringes

In den beiden vorhergehenden Kapiteln ergaben sich mehrfach Hinweise darauf, daß alle aus λ^3 und λ^5-Phosphorinen zugänglichen Radikale eine geringe Spindichte am Phosphor aufweisen. Daraus würde folgen, daß das freie Elektron weitgehend über die 5 Kohlenstoffatome des Phosphorinringes delokalisiert ist. Wirkt der Phosphor in diesen Radikalen als Elektronensperre, so sollte die Spindichteverteilung über die fünf Kohlenstoffatome der des Cyclohexadienyl-radikals etwa entsprechen. Diese Spindichteverteilung ist bei allen Radikalen mit einer P=O-Doppelbindung (5-bindiger Phosphor) zu erwarten. Bei den aus λ^3-Phosphorinen mit DDQ, TCNE oder elektrolytisch zugänglichen Radikalen (3-bindiger Phosphor), deren Struktur nicht mit Sicherheit geklärt werden konnte und insbesondere bei den λ^5-Phosphorin-radikalkationen (4-bindiger Phosphor) ist jedoch eine Delokalisierung über den Phosphor nicht völlig auszuschließen. Eine solche Delokalisierung sollte aber die Spindichteverteilung ändern.

Zur Ermittlung der Spindichten wurde das an C-2 bzw. an C-4 ^{13}C-markierte 2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorin und das entsprechend markierte 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert.butyl-λ^5-phosphorin synthetisiert. Aus diesen Verbindungen lassen sich folgende Radikale herstellen:



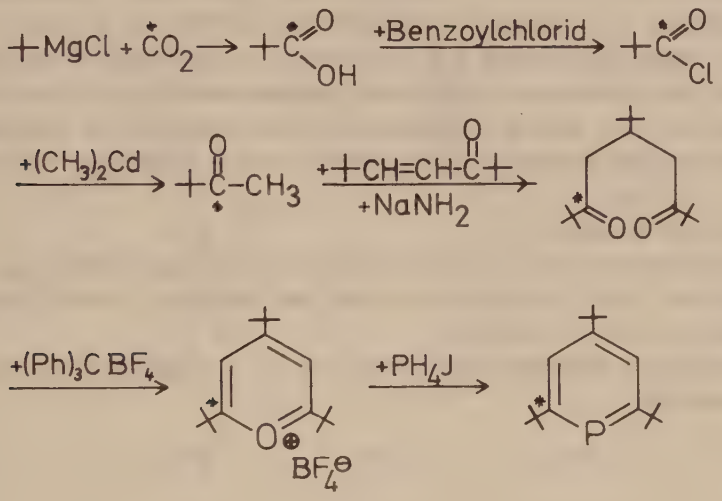
I II III IV

Für diese Versuche wurden die 2.4.6-Tri-tert-butyl-phosphorine gewählt, da sich bei ihnen die Spindichte in den Substituenten vernächlässigen läßt.

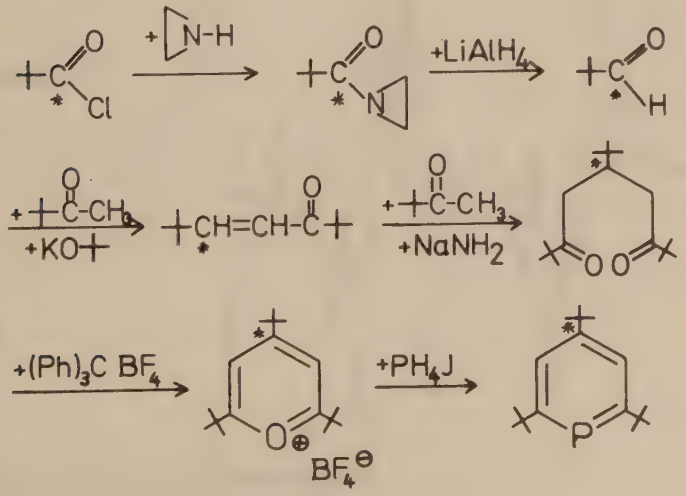
Synthese der ^{13}C-markierten Phosphorine

Die Synthese der in 2-Stellung ^{13}C-markierten 2.4.6-Tri-tert.butyl-

λ^3-phosphorine erfolgte analog dem von mir in meiner Diplomarbeit für ein ähnliches Phosphorin gefundenen Weg [35, 19, 21] :



Für die Synthese der in 4-Stellung ^{13}C-markierten Phosphorine war folgender Weg am günstigsten (Synthese des Pivaloylchlorids siehe oben):



Bei dieser Synthese erwies sich die Umsetzung des Säurechlorids zum Aldehyd als besonders schwierig. Umfangreiche Versuche, das Säurechlorid mit $LiH_2(OR)_2$, $LiH(O\text{+})_3$ oder ähnlichen Reagenzien unmittelbar in den Aldehyd zu überführen ergaben zu geringe Ausbeuten. Eine Isolierung des Aldehyds war wegen der geringen Mengen und der besonderen Autoxidationsempfindlichkeit dieser Verbindung nur mit hohen Ausbeuteverlusten möglich, so daß die etherische Reaktionslösung unmittelbar weiter umgesetzt wurde.

Erzeugung der Radikale

Aus den ^{13}-C-markierten 2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorinen wurde Radikal I mit DDQ/Dichlormethan und Radikal II mit Blei-IV-benzoat in Benzol erzeugt.

Bild 5 zeigt die ESR-Spektren. Folgende ^{13}-C-Kopplungskonstanten wurden erhalten:

	$a^{13}C_2$	$a^{13}C_4$	$a^1H_{3,5}$
Radikal I	12,5 G	18,0 G	3,0 G
Radikal II	11,5 G	18,25 G	2,7 G

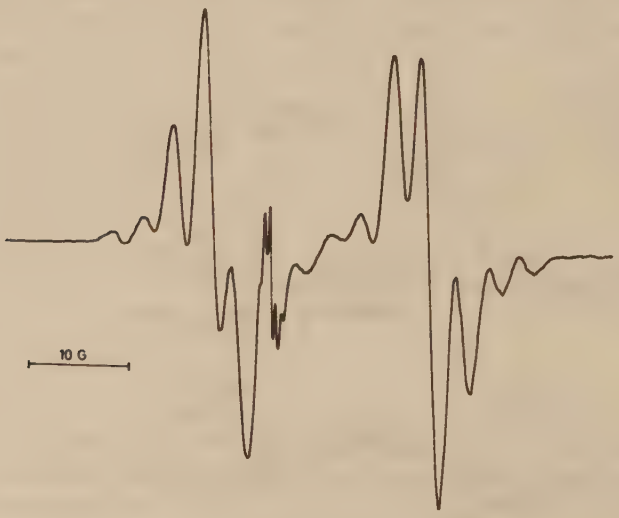
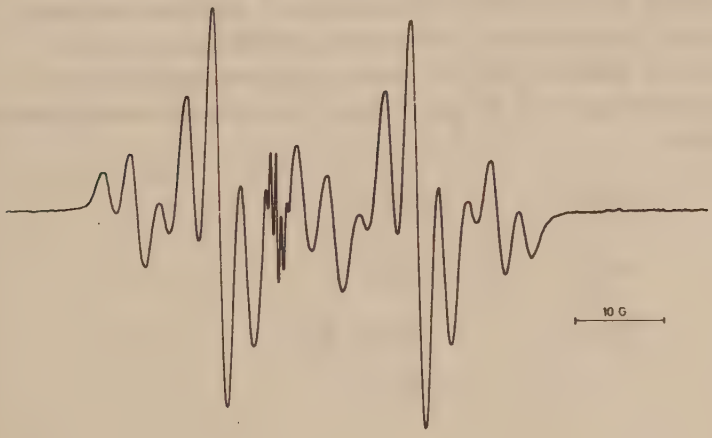


Bild 5

Radikal I, an C-2 ^{13}C-markiert

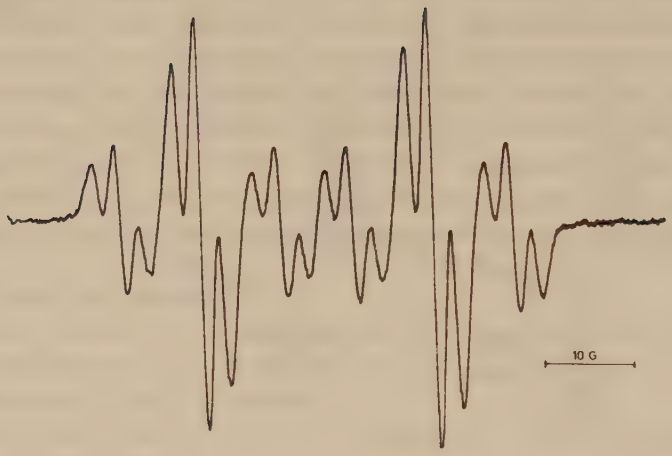
Bild 5

Radikal II, an C-2 ^{13}C-markiert



Radikal I, an C-4 ^{13}C-markiert

Bild 5

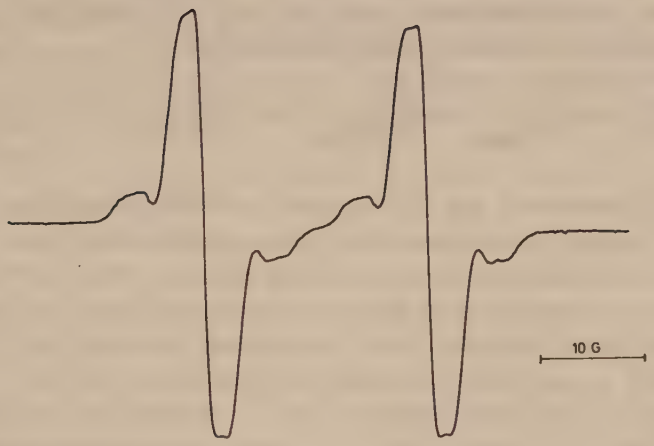


Radikal II, an C-4 ^{13}C-markiert

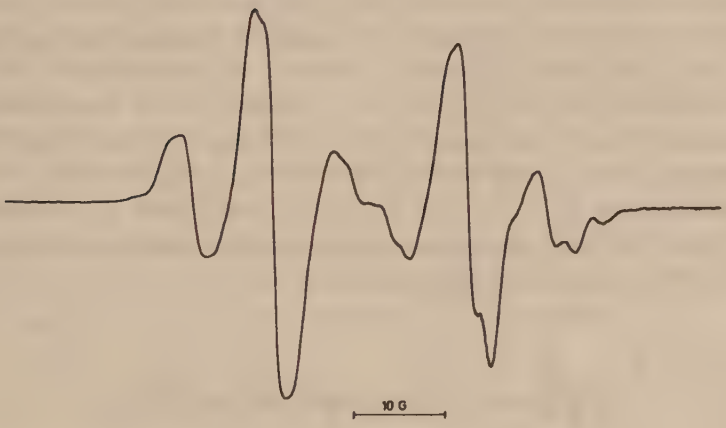
Aus den ^{13}C-markierten 1.1Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorinen wurde Radikal III elektrolytisch in Dichlormethan mit $(n\text{-butyl})_4NPF_6$ als Leitsalz erhalten und Radikal IV mit Blei-IV-benzoat in Benzol. Bild 6 zeigt die ESR-Spektren von III, auf eine Abbildung von IV wird wegen der großen Aehnlichkeit mit II verzichtet.

	$a^{13}C_2$	$a^{13}C_4$	$a^1H_{3,5}$
Radikal III	9,0 G	18,0 G	≈ 1,8 G
Radikal IV	11,5 G	18,25 G	2,7 G

Bild 6



Radikal III, an C-2 ^{13}C-markiert



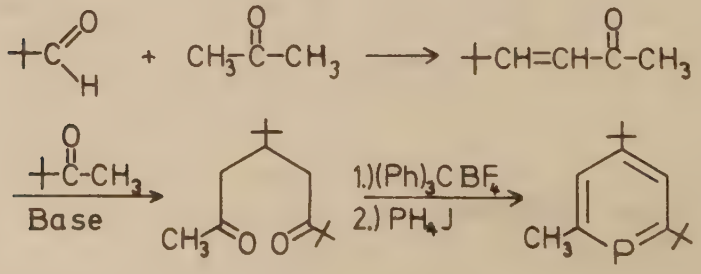
Radikal III, an C-4 ^{13}C-markiert

Berechnung der Spindichten

Eine Berechnung der Spindichte an C_2 aus der ^{13}C-Kopplungskonstante wäre nach folgender Beziehung möglich [36]:

$$a_2^C = (S^C + Q^C_{C-P} + Q^C_{C_2-C_{sp_2}} + Q^C_{C_2-C_{sp_3}})\,\varrho_2 + Q^C_{C_3-C_2}\,\varrho_3 + Q^C_{P-C}\,\varrho_P$$

Da die beiden Q-Parameter der P-C-Bindung und die Spindichte am Phosphor nicht bekannt sind, scheidet diese Möglichkeit aus. Obwohl dies vor Beginn der präparativen Arbeiten bekannt war, wurden die in 2-Stellung ^{13}C-markierten Phosphorine synthetisiert, um qualitativ den Einfluß der verschiedenen Substituenten am Phosphor auf die Spindichte an C_2 zu erfassen und insbesondere Unterschiede zwischen den Phosphinsäure-radikalen (II u. IV) und den beiden anderen Radikalen zu registrieren (I u. III). Eine andere Möglichkeit die Spindichte an C_2 zu ermitteln wäre die Kenntnis der Spindichte am Phosphor. Bei Kenntnis der Spindichten an C_3 und C_5 und an C_4 würden sich die Spindichten an C_2 und C_6 als Differenz zu 1 ergeben. Versuche, über die Messung der anisotropen Phosphor-Hfs der Radikale I - IV im Glas (MTHF und Ether/Ethanol 1:1) die Spindichte am Phosphor zu ermitteln, scheiterten. Die Spektren blieben unverändert, woraus sich wiederum auf eine geringe Spindichte am Phosphor schließen läßt. Schließlich wurde versucht, die Spindichte an C_2 über das 2-Methyl-4.6.di-tert.butyl-λ^3-phosphorin zu ermitteln. Die Kopplungskonstante der drei Methyl-protonen erlaubt unmittelbar eine Berechnung dieser Spindichte. Nachteilig ist, daß die Normierungsbedingung $\sum_1^n \varrho_n = 1$ für die sechs Ringatome nicht mehr gilt, der Fehler dürfte jedoch gering sein. Die Synthese dieses Phosphorins sollte nach folgendem Plan verlaufen:



Es gelang mir nicht, von dem α,β-ungesättigten Keton zum 1,5-Diketon zu kommen. Ich entschloß mich daher, das 2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-λ^3-phosphorin zu synthetisieren. Die Umsetzung des Pyryliumsalzes zum Phosphorin führte jedoch nur zu einem Kohlenwasserstoff, der keinen Phosphor mehr enthielt (nach CH-Analyse). Ich verzichtete daher auf weitere Versuche.

Die Spindichten an C_3 und C_5 lassen sich aus den ^{1}H-Hfs mit Hilfe der McConnel-Gleichung berechnen [37]:

$$a^C_{3,5} = Q^H_{C-H} \cdot \varrho_{3,5}$$

Folgende Spindichten wurden erhalten ($Q^H_{C-H} = -27$ G):

Radikal I : 0,11
Radikal II : 0,10
Radikal III : 0,07
Radikal IV : 0,10

Das Vorzeichen der Spindichten wurde nicht bestimmt.
Die Spindichte an C_4 läßt sich aus der ^{13}C-Hfs nach der Beziehung von Karplus und Fraenkel [36] ermitteln:

$$a^C_4 = (S^C + 2\,\bar{Q}^C_{C_4-C_3} + Q^C_{C_4-C(CH_3)_3})\,\varrho_4 + 2\,Q^C_{C_3-C_4}\,\varrho_3$$

Als Parameter wurden benutzt: $S^C = 12{,}7$ G [36], $Q^C_{C_4-C_3} = 14{,}4$ G [36], $Q^C_{C_3-C_4} = -13{,}9$ G [36], $Q^C_{C_4-C(CH_3)_3} = 16$ G [38]. ϱ_3 wurde als negativer Wert eingesetzt. Damit ergaben sich folgende Spindichten:

Radikal I : 0,47
Radikal II : 0,48
Radikal III : 0,50
Radikal IV : 0,48

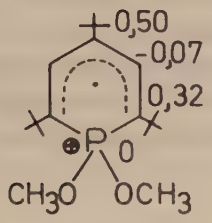
Wird ϱ_3 als positiver Wert eingesetzt, ergeben sich für ϱ_4 Werte um 0,65. Das würde bedeuten, daß sich in der oberen Hälfte des Moleküls ca. 85 % der gesamten Spindichte befinden. Eine solche Spindichteverteilung ist weder mit dem Cyclohexadienyl noch mit dem HOMO des Phosphorins vereinbar. ϱ_3 sollte daher negativ sein.

Interpretation der Ergebnisse

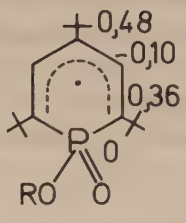
Auffallend an den erhaltenen Meßwerten ist, daß für die drei am Phosphor unterschiedlich substituierten Radikaltypen (I:P dreibindig, III:P vierbindig, II u. III:P fünfbindig) annähernd gleiche Spindichten an C-3, C-4 und C-5 und ähnliche ^{13}C-Kopplungskonstanten an C-2 gefunden wurden. Die einzige nennenswerte Abweichung betrifft Radikal III. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die positive Ladung des Phosphors. Daß die Unterschiede zu den Neutralradikalen nicht größer sind, führe ich auf eine geringe Spindichte am Phosphor zurück.

Ziel der aufwendigen ^{13}C-Markierung war es, zu ermitteln, ob im Radikal I und insbesondere im λ^5-Phosphorin-Radikalkation III eine Delokalisierung des freien Elektrons über den Phosphor erfolgt. Dazu werden im Folgenden diese Radikale mit den Phosphinsäureradikalen II und IV verglichen. Sieht man von einer Beteiligung der d-Orbitale ab (diese wird in den meisten Berechnungen als gering angesehen), so stehen in den Phosphinsäureradikalen keine p-Orbitale des Phosphors mehr zur Verfügung. Es muß sich daher bei diesen Radikalen um Phosphacyclohexadienyl-radikale handeln, bei denen die Spindichte am Phosphor gering ist. Aufgrund der nahezu gleichen Werte für ϱ_3, ϱ_4, ϱ_5 sowie $a^{13}C\text{-}2$ bei den Radikalen I und III kann nun nur geschlossen werden, daß es sich auch bei diesen um Phosphacyclohexadienyl-radikale handelt, daß also keine Delokalisierung des freien Elektrons über den Phosphor erfolgt. Vernachlässigt man die Spindichte am Phosphor und nimmt an, daß die Gesamtspindichte des

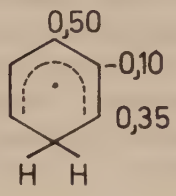
Systems 1 beträgt, ergibt sich folgende Spindichteverteilung:



III



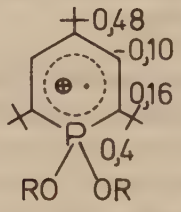
II,IV



Rechts sind zum Vergleich die experimentell ermittelten Spindichten des Cyclohexadienyl-radikals aufgeführt. Nimmt man eine Spindichte > 0 des Phosphors an, so müßte die Spindichte an C-2 und C-6 geringer sein. Bei einer angenommenen Spindichte des Phosphors von 0,1 ergeben sich bei den Radikalen II und IV 0,31 für ϱ_{c-2} und ϱ_{c-6}, bei $\varrho_p = 0{,}2$ wäre $\varrho_{c-2} = \varrho_{c-6} = 0{,}26$. Man hätte in diesem Fall immer noch ein Phosphacyclohexadienyl-radikal vorliegen, von dem ein Teil der Spindichte über den Phosphor delokalisiert ist. Eine solche Delokalisierung würde aber wahrscheinlich auch an C-3, C-4 und C-5 zu Aenderungen der Spindichte führen, was jedoch, wie sich aus dem Vergleich mit dem Cyclohexadienyl-radikal ergibt nicht beobachtet wird. Ich nehme daher an, daß die Spindichte am Phosphor maximal 0,1 beträgt, wahrscheinlich aber noch unter diesem Wert liegt. Einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen eines Phosphacyclohexadienyl-radikals gibt ein Vergleich der ^{13}C-Kopplungskonstanten mit den Werten des 1-Hydroxy-2.4.6-tri-carboxy-cyclohexadienyl-radikals [42] (A) und des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-pyryl-radikals [43] (B):

Radikal	II u.IV	A	B
a^{13}_{C-2}	11,5 G	11,88 G	10,86 G
a^{13}_{C-4}	18,25 G	16,86 G	21,40 G

Eine weitere denkbare Möglichkeit, die oben aufgeführten Werte zu interpretieren, möchte ich noch erwähnen:
Das HOMO des Phosphorins hat nach CNDO/2-Berechnungen eine quer durch das Molekül verlaufende Knotenebene (siehe Seite 1). Daraus ergibt sich, daß die Spindichte am Phosphor und an C-4 am größten sein sollte, wobei sich ϱ_p und ϱ_{c-4} nicht stark voneinander unterscheiden dürften. Mit den von mir gemessenen Spindichten ließe sich daher folgende Spindichteverteilung vermuten:



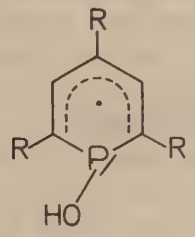
Daraus würde jedoch eine Spindichte am Phosphor resultieren, die in der Größenordnung des von F. Gerson gemessenen Anionradikals liegt. Folglich müßte n auch ähnliche große g-Faktoren und deutliche Anisotropieeffekte beobachtet werden. Da dies nicht der Fall ist, scheidet diese Interpretation der Ergebnisse aus. Es handelt sich also bei allen von mir untersuchten Radikalen um Phosphacyclohexadienyl-syteme, bei denen der Phosphor als Elektronensperre wirkt, also die Delokalisierung des freien Elektrons unterbricht. Der Vergleich der an Phosphorinradikalen gemessenen Spindichten mit denen des Cyclohexadienyl-radikals läßt vermuten, daß die Spindichte am Phosphor sehr gering ist. Ich vermute daher auch, daß eine eventuelle Beteiligung von d-Orbitalen des Phosphors, wenn überhaupt, nur eine geringe Rolle spielt.Da sich das freie Elektron im λ^5-Phosphorin-radikalkation in einem Orbital aufhält, welches dem HOMO des Neutralmoleküls entspricht, läßt sich aus obigen Ergebnissen auch die Frage der Aromatizität der λ^5-Phosphorine beantworten. Aus CNDO/2-Rechnungen[4] geht hervor, daß das HOMO eines aromatischen λ^5-Phosphorins sowohl am Phosphor als auch an C-4 einen Bauch hätte. Meine Ergebnisse zeigen nun, daß das HOMO des λ^5-Phosphorins nur an C-4 einen Bauch hat, am Phosphor dagegen einen Knoten. Daher handelt es sich bei den λ^5-Phosphorinen nicht um Aromaten, sondern um durch Delokalisierung stabilisierte Ylide.

5) Zusammenfassung

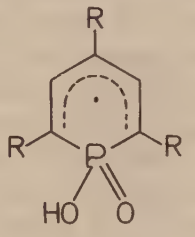
Drei λ^3-Phosphorine und eine Vielzahl daraus synthetisierter λ^5-Phosphorine wurden zu Radikalen oxidiert und ihre ESR-Spektren wurden aufgenommen. Diese Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

a) λ^3-Phosphorine

Je nach verwendetem Oxidationsmittel erhielt ich zwei verschiedene Radikale der Struktur (1) und (2).



(1)



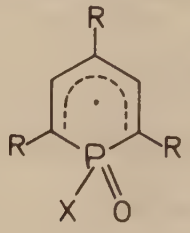
(2)

Diese Radikale entstehen durch die Anlagerung von Spuren von Wasser in der Meßprobe an ein primär gebildetes, durch ESR-Messung nicht nachweisbares Radikalkation. Ich konnte zeigen, daß sich auch andere Nucleophile wie Methanol oder Fluorid an den Phosphor dieses Primärradikalkations addieren. Wird bei elektrolytischer Oxidation extrem wasserfrei gearbeitet, so kann überhaupt kein Radikal mehr beobachtet werden. Der Grund dafür ist die geringe Lebensdauer des primär gebildeten Radikalkations. Seine Existenz wurde von V. D. Parker unter extrem wasserfreien Bedingungen durch cyclische Voltammetrie bei niedriger Frequenz nachgewiesen, wobei gefunden wurde, daß es nur eine Lebensdauer $< 0{,}3$ sec. hat. Bei chemischen Oxidationsmitteln besteht bei Abwesenheit von Wasser dagegen die Möglichkeit, daß ein bei der Oxidation aus dem Oxidationsmittel entstehendes Anion den Phosphor nucleophil angreift. Die Sekundärradikale haben je nach Substituenten R eine Lebensdauer von etwa 1 Tag (1) bzw. mehreren Wochen (2).

b) λ^5-Phosphorine

Für diese Untersuchungen synthetisierte ich λ^5-Phosphorine mit Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff-, Fluor- und Chlor-Substituenten am Phosphor. Neben λ^5-Phosphorinen mit zwei

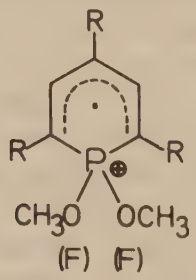
gleichen Substituenten am Phosphor wurden auch solche mit verschiedenen Substituenten synthetisiert, die zu interessanten Resultaten führten. Hierzu wurden zwei neue Synthesewege ausgearbeitet. Am aufschlußreichsten waren die λ^5-Phosphorine mit einem Fluor-Substituenten, da nur Fluor mit dem freien Elektron koppelt. Auch bei den meisten λ^5-Phosphorinen findet eine Reaktion mit Wasserspuren statt, die zur Verdrängung eines Substituenten am Phosphor führt. Es werden Neutralradikale (3) mit fünfbindigem Phosphor erhalten:



$X = CH_3, N(CH_3)_2, F, Cl$

(3)

Eine Ausnahme machen λ^5-Phosphorine, die mindestens eine P-O-Bindung haben. Bei ihnen ist das Radiaklkation so stabil, daß es über ca. 30 Minuten beobachtet werden kann. Außerdem gelang es mir durch Elektrolysieren des 1.1-Difluor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorins in einer 1-molaren Lösung von Tetra-n-butyl-ammonium-fluorid in Acetonitril das entsprechende 1.1-Difluor-λ^5-phosphorin-radikalkation zu erhalten. Diese Radikale haben folgende Struktur (4)



(4)

Alle diese Radikale haben eine Phosphorkopplungskonstante zwischen 13 G und 29 G, die g-Faktoren liegen zwischen

2,0021 und 2,0025. Anisotropieeffekte konnten nicht beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, daß alle Radikale eine geringe Spindichte am Phosphor haben und das freie Elektron folglich ähnlich dem Cyclohexadienyl-radikal über die fünf Kohlenstoffatome delokalisiert ist. Um eine solche Spindichteverteilung nachzuweisen, synthetisierte ich die in 2- und 4-Position ^{13}C-markierten 2.4.6-Tri-tert.-butyl-λ^3-phosphorine und daraus die entsprechenden 1.1-Dimethoxy-λ^5-phosphorine. Nur so war eine eindeutige Zuordnung der ^{13}C-Satelliten möglich. Es zeigte sich, daß die Spindichteverteilung der drei Radikaltypen (Phosphor drei-, vier- bzw. fünfbindig) nahezu gleich ist und dem Cyclohexadienyl-Typ entspricht. Da sich das freie Elektron im 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-λ^5-phosphorinradikalkation in dem Orbital aufhält, welches dem HOMO des Neutralmoleküls entspricht, läßt sich aus diesem Ergebniss der Schluss ziehen, daß λ^5-Phosphorine nicht aromatisch sind, denn aus CNDO/2-Berechnungen ergibt sich, daß das HOMO eines aromatischen λ^5-Phosphorins sowohl an C-4 als auch am Phosphoratom einen Bauch hätte(siehe S.1), während die Messungen zeigen, daß sich am Phosphoratom ein Knoten befindet. Die Einführung des Phosphors in das Cyclohexadienylsystem führt jedoch je nach dessen Substitution zu einer ungewöhnlichen Beständigkeit der Cyclohexadienyl-radikale, ohne daß eine eindeutige Erklärung hierfür gegeben werden kann.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen:

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR: Varian T60
IR: Beckman IR-33
UV: Beckman Acta III
ESR: Varian EE 9 u. EE 12
Massenspektren: Atlas CH 7

Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop der Fa. Reichert bestimmt und sind unkorrigiert.
CHN-Analysen wurden von der zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, auf folgende Weise getrocknet:

Aceton: refluxieren über P_4O_{10} und abdestillieren
Acetonitril: Chromatografie über Al_2O_3 basisch, Molekularsieb
Benzol: Chromatografie über Al_2O_3 basisch, aufbewahren über Na/Pb-Legierung
Chloroform: Chromatografie über Al_2O_3 basisch, Molekularsieb 4
Dimethoxyethan: Chromatografie über Al_2O_3 basisch
Methanol: Refluxieren über Mg, abdestillieren
Dichlormethan: Chromatografie über Al_2O_3 basisch

Darstellung der λ^3-Phosphorine

Sämtliche λ^3-Phosphorine wurden aus den Pyryliumsalzen durch Umsetzen mit Phosphoniumjodid gewonnen. Bei bereits bekannten Phosphorinen wird im Text auf die entsprechende Literatur verwiesen.

1-Chlor-1-fluor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin

2 g (5,06 mMol) 1.1-Dichlor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin werden mit 0,4 g Antimontrifluorid (2,53 mMol) in 200 ml abs Tetrachlorkohlenstoff 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand über eine Säule mit Kieselgel Akt. IV mit Petrolether 60-70°C/Aceton 3/1 als Laufmittel getrennt. Die erste, hellgelbe Fraktion enthält

das Produkt.
Es wird aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute 1,23 g (64,3 %). Schmelzpunkt 127 - 128°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ = 7,16-7,66(16H,m); 8,17(1H, d, J_{F-H} = 7 Hz). -
IR (KBr): 3010-3060(w), 1600(m), 1570(w), 1490(s), 760(s) cm^{-1}
UV(C_6H_{12}):λ_{max}=387(ε=18600), 258(ε=24400) nm
MS:m/e=380(33%);378(100%);363(34%);91(20%).
$C_{23}H_{17}ClFP$ (378,9) Ber.: C 72,93 H 4,52
Gef.: C 72,84 H 4,70

1.Fluor-1-methoxy-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin.
Aus 150 mg Natrium(6,5 mMol) in 10 ml als Methanol wird eine Natriummethylatlösung hergestellt. Zu dieser werden 50 ml abs Pyridin und 200 mg (0,53 mMol) 1-Chlor-1-fluor-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin gegeben und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert und mit Toluol ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine mit Kieselgel beschichtete Dünnschichtplatte (40 x 20 cm) mit Toluol als Laufmittel getrennt. Die oberste Fraktion enthält das Produkt, welches aus Petrolether umkristallisiert wird.
Ausbeute: 80 mg (40,4%), Schmelzpunkt 129-131°C

^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ = 3,53(3H, d, J_{P-H} = 14 Hz);7,36-7,93(16H,m);
8,5(1H, d, J_{F-H} = 7 Hz)
IR (KBr): 3060-3000(w); 3000-2920(w); 1570(m); 1030(s); 810(s) cm^{-1}
UV(C_6H_{12}):λ_{max}=396(ε=21100), 248(ε=15700) nm
MS:m/e=374(100%);293(11%);215(16%);186(23%)
$C_{24}H_{20}FOP$ (=374,4) Ber.: C 76,99 H 5,38
Gef.: C 76,14 H 5,17

Herstellen einer 1-molaren Lösung von Tetra-n-butyl-ammonium-fluorid in Acetonitril.
1,35 g (5mMol) Bariumfluorid und 1,58 g (5mMol)Silbersulfat werden in 50 ml Wasser vorgelegt, 3,22 g (10 mMol) Tetra-n-butyl-ammonium-bromid werden portionsweise zugegeben, anschließend wird für 15 min auf ca. 60°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Wasser wird am Rotationsverdampfer bei 60°C und Ölpumpenvakuum

abgezogen. Der weiße, feste Rückstand wird unter Luftausschluß pulversisiert und im Exsiccator über Phosphorpentoxid getrocknet. Anschließend wird er in 7,5 ml (10 g) trockenem Acetonitril gelöst, dem aktiviertes Molekularsieb (3Å) zugesetzt wird.

1-Fluor-1-methyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorin
Zu 15 ml einer nach Organikum hergestellten, ca. 1molaren Lösung von Diazomethan in Diethylether (ca. 15 mMol CH_2N_2) werden unter Rühren 15 ml einer ca. 1molaren Lösung von Tetra-n-butyl-ammonium-fluorid in Acetonitril (ca. 15 mMol F^-) gegeben, anschließend werden 500 mg (1,54 mMol) 2.4.6-Triphenyl-λ^3-phosphorin zugefügt. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von ca. 100 ml Ether wird mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird über kieselgelbeschichtete Dünnschichtplatten (40 x 20 cm) mit Toluol/Petrolether 3/1 chromatografiert. Die zweite Fraktion enthält das Produkt. Es wird aus Toluol/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 304 mg (55 %), Schmelzpunkt: 121°C
^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ = 1,83(3H, d, J_{P-H} = 16 Hz); 7,16-7,73(16H, m); 8,17(1H, d, J_{F-H} = 6 Hz)
IR (KBr): 3020-3060(w), 2920(w), 1590(m), 1570(m), 1430(m), 750(s)cm
UV(C_6H_{12}): λ_{max}=390(ε=19800), 255(ε=20600) nm
MS: m/e=359(28%);358(100%);324(45%);215(17%);179(19%)
$C_{24}H_{20}FP$ (358,4) Ber.: C 80,43 H 5,62
Gef.: C 81,14 H 5,52

1.1-Dichlor-2.6-di-tert-butyl-4(3'5'-di-tert-butyl-phenyl)-λ^5-phosphorin
4 g (10 mMol) 2.6-Di-tert-butyl-4(3'5'-di-tert-butyl-phenyl)-λ^3-phosphorin und 2,92 g (14 mMol) Phosphorpentachlorid werden in abs. Tetrachlorkohlenstoff unter N_2 drei Stunden unter Belichtung mit einer Hg-Dampflampe bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit abs. Acetonitril kristallisiert. Ausbeute: 3,4 g (72,5 %). Schmelzpunkt: 163-172°C

^{1}H-NMR(CCl_4):δ = 1,27(36H, s); 6,93(3H, m); 7,37(2H, d, J_{P-H}=56Hz)
IR (KBr): 3020(w), 2940(s), 1580(s), 1460(s), 1350(s), 1240(s), 930(m), 750(m) cm^{-1}
UV(C_6H_{12}):λ_{max}=405nm(ε=10800) nm
MS: m/e=468(2%);466(3%);396(63%);392(66%);57(100%)
$C_{27}H_{41}Cl_2P$ (467,6) Ber.: C 69,35 H 8,84
Gef.: C 69,22 H 9,08

1.1-Difluor-2.6-di-tert.-butyl-4(3'5'-di-tert-butyl-phenyl)-λ^5-phosphorin
250 mg (0,53 mMol) 1.1-Dichlor-2.6,di-tert-butyl-4(3'5'-di-tert-butyl-phenyl)-λ^5-phosphorin werden mit 268 mg 1,7 mMol Antimontrifluorid in 10 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff 12 Stunden gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über eine mit Kieselgel beschichtete Dünnschichtplatte (40 x 20 cm) mit Petrolether/Aceton 3/1 getrennt. Die oberste Fraktion enthält das Produkt, es wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 68 mg (29,4 %), Schmelzpunkt: 201-203°C
^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ = 1,27(18H, s); 1,37(18H, s); 6,87-7,33(4H, m); 7,83(1H, t, J_{F-H}=8Hz)
IR (KBr): 3080(w), 3000-2930(s), 1590(m), 1490-1460(m), 1370(m), 1260(s), 870(s), 790(s) cm^{-1}
UV(C_6H_{12}):λ_{max}=380(ε=18800), 265(ε=23100) nm
MS: m/e=434(100%);419(63%);376(17%);202(20%);57(48%)
$C_{27}H_{41}F_2P$ (434,6) Ber.: C 74,62 H 9,51
Gef.: C 74,31 H 9,32

Versuche, Methylgruppen an den Phosphor von 2.6-Di-tert-butylierten λ^3-Phosphorinen zu addieren.
Üblicherweise werden 1.1-Dimethyl-λ^5-phosphorine dargestellt, indem mit Methyllithium in Diethylether das λ^4-Phosphorin-Anion erzeugt wird, welches nach ca. 10 min mit Methyljodid umgesetzt wird. Im Falle der 2.6-di-tert.butylierten-λ^3-phosphorine 2 und 3 versagte dieses Verfahren. Es entstanden die 1.2-Dimethyl-phosphacyclohexadiene. Da in Diethylether die Lithiumionen schlecht solvatisiert werden, bilden sie vermutlich mit den λ^4-Phosphorin-Anionen Ionenpaare und behindern damit möglicherweise den Angriff

des Methylkations am Phosphor. Ich führte daher die Reaktion in Dimethoxyethan bei verschiedenen Temperaturen (0°C-80°C) durch, erhielt aber wiederum nur 1.2-Dimethyl-phosphacyclohexadien. Offenbar ist durch den +I-Effekt der tert.Butylgruppen im λ^4-Phosphorin-Anion die Elektronendichte an C-2 größer als am Phosphor. Um die Elektronendichte im Phosphorinring zu erniedrigen, synthetisierte ich das 2.6-Di-tert-butyl-4-(4'-fluorphenyl)-λ^3-phosphorin. Auch hierbei fand jedoch eine 1.2-Addition statt. Aufgrund seiner großen Entfernung zu C-2 und seiner meta-Position zu diesem Kohlenstoffatom ist das Fluor wohl nicht in der Lage, den +I-Effekt der tert.Butylgruppen zu kompensieren.
Auch eine Addition von Diazomethan an 2.6-di-tert.butylierte λ^3-Phosphorine ist bisher nicht gelungen. Kieselack konnte zeigen, daß überhauptkeine Reaktion stattfindet. Ich versuchte diese Reaktion trotzdem mit dem von mir erstmals synthetisierten Phosphorin 2 und dem 2.6-Di-tert-butyl-4-(4'fluorphenyl)-λ^3-phosphorin. Auch diese Phosphorine reagieren nicht mit Diazomethan. Ich vermute, daß hierfür sterische Gründe verantwortlich sind. Da sich der 4-Fluorphenyl-Substituent in para-Stellung zum Phosphor befindet, sollte er hier die Elektronendichte deutlich vermindern und somit eine Addition ermöglichen.
Da diese Versuche erfolglos verliefen, synthetisierte ich das 1.1-Dimethyl-2.4.6-tri(pentadeuterophenyl)-λ^5-phosphorin. Die Synthese des 2.4.6-tri(pentadeuterophenyl)-λ^3-phosphorins wurde bereits von Städe [7] durchgeführt, die des 1.1-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-λ^5-phosphorins von Merz [34]. Da diese Synthese jedoch von mit in ihrer Ausbeute optimiert wurde, erfolgt hier ihre Beschreibung:

1.1-Dimethyl-2.4.6-tri(pentadeuterophenyl)-λ^5-phosphorin
1 g (2,9 mMol) 2.4.6-tri-(pentadeuterophenyl)-λ^3-phosphorin werden in 25 ml Ether abs. gelöst. 10 ml einer ca. 1molaren Lösung von Methylithium in Ether (ca. 10 mMol) werden hinzugefügt. Es wird 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden ca. 1,5 g (ca. 10,6 mMol) Methyljodid zugefügt, worauf die Lösung orange fluoresziert. Nach 10 Min. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 10 ml Ethanol abs. aufgenommen. Dabei kristallisiert die Dimethylverbindung aus. Sie wird abfiltriert

und mit etwas Ethanol gewaschen. Zu beachten ist, daß wegen des bei der Reaktion entstehenden, stark hygroskopischen Lithiumjodids unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden muß, auch das Abfiltrieren muß unter N_2 erfolgen. Das trockene Produkt dagegen ist mehrere Wochen an der Luft stabil. Ausbeute: 595 mg (58%), Schmelzpunkt: 118°C (Lit.: 119-120°C [34]).

Versuche zur Synthese des 2-Methyl-4.6-di-tert-butyl-λ^3-phosphorins

Darstellung von 2.2-Dimethyl-3-hexanon(4)

10 g (0,12 Mol) Pivalaldehyd und 6,96 g (0,12 Mol) Aceton werden zu einer Lösung von 1,34 g (0,024 Mol) Kaliumhydroxid in 25 ml Ethanol gegeben. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Neutralisieren mit einer Ammoniumchlorid-Lösung wird mit Toluol ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abgezogen und bei 50 Torr fraktioniert. Kp_{50}:81°C, (Lit.:81°C)[40] Ausbeute: 9,52 g (63 %)

Diese Verbindung ist in der Literatur[40] beschrieben, wird dort jedoch wesentlich aufwendiger dargestellt.

Zur Synthese des 2.2-Dimethyl-5-tert-butyl-octadion-(3.7) wurde obige Verbindung mit Pinakolon mit verschiedenen Basen umgesetzt. Folgende Basen wurden verwendet: KOH, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumamid, Natriumhydrid. Als Lösungsmittel dienten Ethanol, tert-Butanol und Toluol. Zunächst wurde versucht, Pinakolon und 2.2-Dimethyl-3-hexanon(4) in equimolaren Mengen mit der Base (Menge an Base: 0,1 bis 1molar) bei verschiedenen Temperaturen umzusetzen. Auf DC-Karten (Laufmittel: Dichlormethan/ Essigester 10:1) zeigte sich, daß ca. 4 bis 6 verschiedene Produkte in annähernd gleichen Mengen erhalten wurden, eine präparative Trennung gelang mir nicht. Auch das Zutropfen des α,β-ungesättigten Ketons zu einem Gemisch aus Pinakolon und einer Base brachte keine anderen Ergebnisse. Schließlich wurde versucht, mit einem Ueberschuß an Pinakolon zu arbeiten, doch auch dies führte nicht zum Ziel.

Synthese ^{13}C-markierter Phosphorine

Alle im Folgenden beschriebenen Verbindungen sind in unmarkiertem Zustand bekannt. Ihre Identifizierung erfolgt daher nur Anhand ihrer ^1H-NMR-Spektren und ggf. ihrer Schmelzpunkte.

Synthese des in 2-Stellung ^{13}C-markierten 2.4.6-Tri-tert.-butyl-λ^3-phosphorins und des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorins

[1-^{13}C]-2.2-Dimethyl-propionsäure

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach dem von Volland [35] beschriebenen Verfahren. Aus 2,6 g (108,4 mMol) Magnesium und 10,9 g (118,1 mMol) tert.Butylchlorid wird in 120 ml Diethylether ein Grignardreagenz hergestellt. Aus 11 g (55,8 mMol) ^{13}-C-Bariumcarbonat* wird durch Zutropfen von konz. Schwefelsäure ^{13}-C-CO_2 erzeugt und mit dem Grignardreagenz umgesetzt. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung wird der Ether nur soweit abdestilliert (ohne Vakuum), daß eine ca. 50%ige Lösung erhalten wird. Ausbeute: 8,22 g einer (nach ^1H-NMR) 54%igen Lösung in Ether enthalten 4,44 g (43,5 mMol) der Verbindung. Ausbeute: 78 % d.Th.

[1-^{13}C]-2.2-Dimethyl-propionsäurechlorid

In einem Kolben mit aufgesetzter 12 cm-Claisenbrücke werden 4,44 g (43,5 mMol) einer etherischen Lösung von [1-^{13}C]-2.2-Dimethyl-propionsäure so lange auf 100°C gehalten, bis aller Ether abdestilliert ist. Dann werden 11,5 g (82,1 mMol) Benzoylchlorid zugegeben. Anschließend wird das Gemisch schnell (Bunsenbrenner) auf 130°C gebracht. Dabei tritt ein starkes Schäumen auf. Nach Beendigung des Schäumens wird der Druck in der Apparatur langsam so weit erniedrigt, daß das Säurechlorid schnell abdestilliert. Gleichzeitig wird die Temperatur auf 150°C gebracht. Bei einem Druck von 150 Torr wird die Reaktion beendet, da sonst Benzoylchlorid überdestilliert.
Ausbeute: 4,54 g (37,8 mMol, 86,9 %)

[2-^{13}C]-3.3-Dimethyl-butanon(2)

Aus 1,8 g (75,6 mMol) Magnesium in 60 ml Ether wird durch Einleiten von getrocknetem Methylbromid das Grignardreagenz hergestellt. Unter Eiskühlung werden anschließend portionsweise 7,3 g

*Enthält 20% ^{13}C-$BaCO_3$

(39,6 mMol) getrocknetes Cadmiumchlorid zugegeben. Nun wird 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird der Ether möglichst schnell abdestilliert. Der Rückstand wird in 40 ml Benzol aufgenommen. Nachdem ca. 20 ml davon abdestilliert worden sind, werden 60 ml Benzol zugesetzt. Es wird zum Sieden erhitzt und dann ohne weiteres Erwärmen mit 4,54 g (37,8 mMol) [1-^{13}C]-2.2-Dimethyl-propionsäurechlorid umgesetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 1,5 Stunden bei 50°C gerührt (KPG-Rührer). Es wird mit 2N-H_2SO_4 hydrolysiert, die Benzolphase wird mit 1N-Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Um Verluste zu vermeiden, wird das Benzol nur so weit abdestilliert, bis eine ca. 50%ige Lösung erhalten wird.
Ausbeute: 4,68 g einer Lösung des Ketons in Benzol.
Enthält nach ^{1}H-NMR 2,0 g (20 mMol) Produkt.
Ausbeute: 52,9 %.

[3-^{13}C]2,2,8,8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonadion (3,7)
Unter N_2 wird die Lösung von ca. 2 g (20 mMol) Pinakolon in Benzol zu 4 g (ca. 30 mMol) einer 30%igen Natriumamid-Suspension in Toluol unter Eiskühlung zugetropft. Nach Entfernen des Eisbads werden portionsweise 3,4 g (20 mMol) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptenon-3 (Synthese siehe Seite 83) zugegeben, anschließend wird für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ml Wasser zugesetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel ohne Vakuum (Verbindung sublimiert leicht) abdestilliert. Nach dem Erkalten kristallisiert die Verbindung. Sie wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.
Ausbeute: 3,2 g (59 %). Schmelzpunkt: 53°C (Lit.: 53°C [21])

[2-^{13}C]-2.4.6-Tri-tert-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat
3,2 g (11,9 mMol) [3-^{13}C]2.2.8.8-Tetramethyl-5-tert-butyl-nonadion (3,7) werden in 10 ml Eisessig gelöst, anschließend werden 3,94 g (11,9 mMol) Triphenyl-carbenium-tetrafluoroborat zugegeben. Es wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 400 ml Ether gegeben, wobei das Pyryliumsalz

auskristallisiert. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich.
Ausbeute: 3,3 g (82 %), Schmelzpunkt: 214°C (Lit.: 216°C [21])

[2-^{13}C]-2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorin
Nach Schäfer [22] wird das Pyryliumsalz mit einer Ueberschuß Phosphoniumjodid in n-Butanol umgesetzt. Folgende Substanzmengen wurden eingesetzt:
3,3 g (9,8 mMol) [2-^{13}C]-2.4.6-Tri-tert-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat, 4 g (24,0 mMol) PH_4J, 2 g (20 mMol) $CaCO_3$, 150 ml n-Butanol abs. Um optimale Reinheit zu erhalten, wird nach dem Kristallisieren mit Methanol über ein DC-Platte (40 x 20 cm) mit Toluol chromatografiert.
Ausbeute: 460 mg (16 %); Schmelzpunkt: 87°C (Lit.: 88°C [21])

Zur Synthese des [2-^{13}C]-1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorins wurde ein Teil des λ^3-Phosphorins nach Städe [7] mit Quecksilberacetat/Methanol umgesetzt. Folgende Substanzmengen wurden eingesetzt:
200 mg (0,76 mMol) [2-^{13}C]-2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorin, 240 mg (0,76 mMol) Quecksilberacetat, 15 ml Methanol abs., 15 ml Benzol abs.
Ausbeute: 60 mg (25 %); Schmelzpunkt: 85°C (Lit.: 86°C [21])

Synthese des in 4-Stellung ^{13}C-markierten 2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorins und des 1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert-butyl-λ^5-phosphorins

Das [1-^{13}C]-2.2-Dimethyl-propionsäurechlorid wurde analog dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt. Aus 20 g ^{13}C-$BaCO_3$ wurden 8,0 g (65,7 %) des Säurechlorids erhalten

[1-^{13}C]-2.2-Dimethyl-propanal
6,7 g Triethylamin und 2,8 g (67,4 mMol) Ethylenimin werden in 35 ml abs. Ether unter Stickstoff vorgelegt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz werden binnen 1/2 Stunde 8 g (66,6 mMol) [1-^{13}C]-2.2-Dimethyl-propionsäurechlorid zugetropft, wobei die Temperatur 0°C nicht übersteigen darf. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt und die ausgefallenen Salze werden in einer Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wird mit einem Eisbad

abgekühlt und 1,26 g (33,2 mMol) Natriumborhydrid in 15 ml abs. Ether werden so langsam zugetropft, daß die Temperatur nur wenig ansteigt. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Hydrolysiert wird mit eisgekühlter, stickstoffgesättigter Ammoniumchloridlösung, sofort anschließend wird etwas Hydrochinon zugegeben. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Da der Aldehyd sehr Autoxidationsempfindlich ist, wird die etherische Lösung ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe eingesetzt. Durch Ausfällen des 2.4-Dinitrophenylhydrazons konnten bei den Vorversuchen Ausbeuten zwischen 40 und 50 % nachgewiesen werden, bei der Synthese der markierten Substanz wurde auf eine Ausbeutebestimmung verzichtet. Bei der Synthese der nächsten Stufe wurde eine Ausbeute von 50 % zugrundegelegt.

[5-^{13}C]-2.2.6.6-Tetramethyl-4-heptenon(3)
Zu einer Lösung von 7 g (62,5 mMol) Kalium-tert.-butylat in 70 ml abs. tert.Butanol werden 3,3 g (33,0 mMol) Pinakolon und die in der letzten Stufe erhaltene Lösung von [1-^{13}C]2.2-Dimethylpiopanal in Ethanol (ca. 30 mMol) gegeben. Es wird 3 Stunden bei 60°C unter N_2 gerührt. Anschließend werden 50 ml Wasser und 100 ml Benzol zugegeben, die wäßrige Phase zweimal mit etwas Benzol extrahiert und die Benzolphasen mit Ammoniumchloridlösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol abdestilliert, der Rückstand kristallisiert im Kühlschrank. Eine Reinigung ist nicht erforderlich. Ausbeute: 4 g (72 % bez. auf Pinakolon), Schmelzpunkt: 41°C (Lit.: 43°C [21])

Die Synthese der folgenden Stufen erfolgt analog zu den entsprechenden Stufen bei der Darstellung der an C-2 ^{13}C-markierten Phosphorine. Es werden daher nur noch die eingesetzten Substanzmengen und die erhaltenen Ausbeuten angegeben.

[5-^{13}C]-2.2.8.8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonadion -(3.7)
4 g (23,8 mMol) [5-^{13}C]-2.2.6.6-Tetramethyl-4-heptenon(3) werden mit 2,4 g (24,0 mMol) Pinakolon und 4,8 g (ca. 40 mMol) einer 30%igen Suspension von Natriumamid in Toluol umgesetzt.

Ausbeute: 3,50 g (55 %), Schmelzpunkt: 53°C (Lit.: 53°C [21])

[4-^{13}C]-2.4.6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat.
3,5 g (13,1 mMol) [5-^{13}C]-2.2.8.8-Tetramethyl-5-tert.-butyl-nonadion-3.7 werden in 10 ml Eisessig mit 4,18 g (12,7 mMol) Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat umgesetzt.
Ausbeute: 3,77 g (85,7 %), Schmelzpunkt: 215°C (Lit.: 216°C [21])

[4-^{13}C]-2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorin
Folgende Substanzmengen wurden eingesetzt:
3,77 g (11,2 mMol) [4-^{13}C]-2.4.6-Tri-tert-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat, 4,6 g (21,4 mMol) Phosphoiniumjodid,
2 g (20 mMol) Calciumcarbonat, 150 ml abs. Butanol.
Ausbeute: 730 mg (25 %), Schmelzpunkt: 88°C (Lit.: 88°C [21])

[4-^{13}C]-1.1-Dimethoxy-2.4.6-tri-tert.-butyl-λ^5-phosphorin.
Folgende Substanzmengen wurden eingesetzt:
200 mg (0,76 mMol) [4-^{13}C]-2.4.6-Tri-tert-butyl-λ^3-phosphorin,
240 mg (0,76 mMol) Quecksilberacetat, 15 ml abs. Methanol,
15 ml abs. Benzol.
Ausbeute: 93 mg (37,5 %), Schmelzpunkt: 86°C (Lit.: 86°C [21])

Messung der Radikale.

a) Auf chemischem Wege erzeugte Radikale

Ein im oberen Drittel verjüngtes ESR-Rohr wird mit ca. 1 ml einer Lösung des Oxidationsmittels gefüllt. Bei Verwendung absoluter Lösungsmittel wird mit einer Kapillare N_2 in das ESR-Rohr geleitet, das Lösungsmittel wird nach dem Ausheizen unmittelbar aus einer mit neutralen Aluminiumoxid gefüllten Säule zugegeben, anschließend wird das Oxidationsmittel zugefügt. Oberhalb der verjüngten Stelle befindet sich ein Schiffchen aus Aluminium, das ca. 2 mg des Phosphorins enthält. Es wird durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Nach dem Abschmelzen wird das Phosphorin in Lösung gebracht und das ESR-Spektrum aufgenommen.

b) Auf elektrolytischem Wege erzeugte Radikale

Für die Mehrzahl dieser Messungen wurde eine Durchflußapparatur mit einer Flachzelle verwendet, die auch Messungen mit

polaren Lösungsmitteln erlaubt.
Die Apparatur wurde zunächst mit Lösungsmittel gefüllt, welches direkt aus einer mit neutralem Aluminiumoxid gefüllten Säule kam. Nach dem Entgasen durch 5-minütiges Einleiten von Argon wurden das Leitsalz ($(n\text{-prop})_4NClO_4$, $(n\text{-prop})_4NBF_4$ oder $(n\text{-prop})_4NPF_6$) und das Phosphorin zugegeben. Meist konnte wenige Sekunden nach Anlegen einer Spannung das ESR-Spektrum beobachtet werden, lediglich die λ^3-Phosphorine mußten längere Zeit elektrolysiert werden. Das Einstellen eines Durchflusses war bei keiner Messung erforderlich, da alle Radikale eine relativ große Lebensdauer hatten. Für die Messungen mit dem extrem hygroskopischen $(n\text{-butyl})_4NF$ reichte diese Apparatur nicht aus, da sie sich nicht ausheizen läßt. Außerdem ist sie an ihrem oberen Ende offen; es wird zwar während der Messung Argon eingeleitet, aber ein Eindringen von Feuchtigkeit ist nicht völlig auszuschließen. Ich ließ mir daher eine Apparatur anferigen, bei der das untere Ende der Flachzelle mit dem oberen durch ein Glasrohr verbunden ist. Dadurch ist ein Zirkulieren der Lösung des Phosphorins möglich. Durch einen Hahn kann die Zirkulation unterbrochen werden. Diese Apparatur wurde ein oder zwei Tage vor der Messung mit dem Lösungsmittel, dem Leitsalz und dem Phosphorin gefüllt, zur Trocknung wurde aktiviertes Molekularsieb zugegeben. Nach dem Entgasen mit Argon wurde die Apparatur geschlossen. Bei den Messungen ließ sich durch Erwärmen des Glasrohrs mit einem Föhn ein Zirkulieren der Lösung erreichen. Auch bei diesen Messungen wurden jedoch so langlebige Radikale erhalten, daß eine Zirkulation nicht notwendig war.

c) Durch Belichten erzeugte Radikale

Ein im oberen Drittel verjüngtes ESR-Rohr wurde je nach Löslichkeit des Phosphinsäureesters mit reinem Di-tert-butylperoxid oder mit einem Gemisch aus Di-tert-butyl-peroxid und Frigen 113 gefüllt. Der Phosphinsäureester wurde in ein Aluminiumschiffchen gegeben, das sich oberhalb der Verjüngung befand. Nach Entgasen, Abschmelzen und Lösen des Phosphinsäureesters wurde bei Raumtemperatur belichtet.

Literaturverzeichnis

1) K.Dimroth, P.Hoffmann: Angew. Chem. 76, 433 (1964)

2) G.Märkl: Angew. Chem. 78, 907 (1966)

3) A.J.Ashe III: J.Am.Chem.Soc. 93, 3293 (1971)

4) a) H.Oehling, A.Schweig: Tetrahedron Letters 4941 (1970)

b) H.Oehling, W.Schäfer, A.Schweig: Angew. Chem. 83, 723 (1971)

c) A.Schweig, W.Schäfer, K.Dimroth: Angew. Chem. 84, 636 (1972)

5) A.J.Ashe III, E.Heilbronner et al.:
J.Am.Chem.Soc. 95, 928 (1975)

6) J.Deberitz, H.Nöth: Chem.Ber. 103, 2541 (1970)

7) W.Städe, Dissertation Univ. Marburg (1968)

8) H.Kanter, Dissertation Univ. Marburg (1974)

9) G.Märkl, F.Lieb, A.Merz: Angew.Chem. 79, 59 (1967)

10) K.Dimroth, P.Kieselack: Angew.Chem. 86(3), 129 (1974)

11) G.Märkl: Angew.Chem. 75, 1121 (1963)

12) a) S.F.Mason: Nature 205, 495 (1965)

b) R.Vilceanu, A.Balint, Z.Simon: Nature 217, 61 (1968)

13) H.Oehling, A.Schweig: Tetrahedron Letters 1970, 4941

14) W.Schäfer, K.Dimroth: Tetrahedron Letters 1972, 843

15) T.Debaerdemaker: Angew.Chem. 88, 544 (1976)

16) a) K.Dimroth, A.Hettche, W.Städe, F.W.Steuber:
Angew.Chem. 81, 784 (1969)

b) K.Dimroth, W.Städe: Angew.Chem. 80, 966 (1968)

c) K.Dimroth, N.Greif, H.Perst, F.W.Steuber:
Angew.Chem. 79, 58 (1967)

d) K.Dimroth, F.W.Steuber: Angew.Chem. 79, 410 (1967)

17) F.Gerson, G.Plattner, A.J.Ashe, G.Maerkl:
Mol.Phys. 28(3), 601 (1974)

18) A.Hettche, Dissertation Univ. Marburg (1971)

19) W.Heide, Diplomarbeit Univ.Marburg (1976)

20) H.Weber, Dissertation Univ. Marburg (1975)

21) W.Mach, Dissertation Univ. Marburg (1968)

22) W.Schäfer, Dissertation Univ. Marburg (1972)

23) Broschüre der Fa. Merck, Darmstadt,"Trocknen im Labor"

24) A.Allerhand, P.v.Rague Schleyer: J.Am.Chem.Soc 85,1233(1963)

25) R.L.Powell, C.D.Hall: J.Chem.Soc. B, 1683 (1971)

26) A.Schweig, W.Schäfer, K.Dimroth: Angew.Chem. 84,636(1972)

27) V.D.Parker, persöhnliche Mitteilung

28) U.Thewalt: Angew.Chem. 81, 783 (1969)

29) K.Dimroth, W.Städe: Angew.Chem. 80, 966 (1968)

30) R.Tunder, B.Siegel: J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1097 (1963)

31) A.Hettche, K.Dimroth: Tetrahedron Letters 1972, 829

32) K.Dimroth, N.Greif, W.Städe, F.W.Steuber:
Angew.Chem. 79, 725 (1967)

33) K.Dimroth, A.Hettche, H.Kanter, W.Städe:
Tetrahedron Letters 1972, 835

34) A.Merz, Dissertation Univ. Würzburg (1969)

35) R.Volland, Dissertation Univ. Marburg (1967)

36) M.Karplus, G.K.Fraenkel: J.Chem.Phys. 35, 1312 (1961)

37) H.Mc Connel, D.B.Chesnut: J.Chem.Phys. 28, 107 (1958)

38) M.Broze, Z.Luz: J.Chem.Phys. 51, 749 (1969)

39) R.F.Fessenden, R.H.Schuler: J.Chem.Phys. 38, 773 (1963)

40) J.E.Dubois, A.Bienvenue, M.Chastrette:
Chem.Commun. 1968(8), 439

41) D.Flamme, Dissertation Univ. Marburg (1978)
42) K.Eiben, R.H.Schuler: J.Chem.Phys. 62, 3093 (1975)
43) E.Krumbholz, F.W.Steuber: Angew.Chem. 87, 588 (1975)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Karl Dimroth

danke ich herzlich für die großzügige Unterstützung, für viele wertvolle Diskussionen und für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Frl. Karin Römer, die von Dezember 1977 bis September 1978 einen wesentlichen Teil der experimentellen Arbeiten durchgeführt hat, danke ich für ihre fleißige und sorgfältige Mitarbeit.

LEBENSLAUF

27.08.1951	geboren in Marburg (Lahn) als Sohn des Lehrers Hermann Heide und seiner Ehefrau Hella, geb. Pattberg
1958 - 1962	Besuch der Volksschule in Battenfeld (Eder)
1962 - 1970	Besuch des Gymnasium Edertalschule in Frankenberg (Eder)
Juni 1970	Reifeprüfung
Oktober 1970	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität, Marburg
März 1973	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juli 1975	Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
September 1975	Beginn der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Dimroth. Thema: ESR-Untersuchungen an ^{13}C-markierten Phosphorin-Radikalkationen
13.08.1976	Chemiediplom
September 1976 - April 1979	Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Dimroth
seit Oktober 1976	Wissenschaftlicher Angestellter

Seit dem 14.08.1976 bin ich verheiratet, am 31.01.1979 wurde unsere Tochter geboren.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Berger, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Ebert, Fischer, Försterling, Grahn, Heitz, Hensel, Hoffmann, Ipaktschi, Luck, Meier, Reetz, Reichardt, Schweig.